

DOCKET NO.: 262899US0PCT

10/519099
DT01 Rec'd PCT/PTC 27 DEC 2004

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hidekazu SAITO
SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION
FILED: HERewith
INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/08505
INTERNATIONAL FILING DATE: July 4, 2003
FOR: THERMOPLASTIC POLYMER COMPOSITION

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2002-199846	09 July 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/08505. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number
22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/08505

04.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 7 月 9 日

出 願 番 号
Application Number: 特願 2 0 0 2 - 1 9 9 8 4 6
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 1 9 9 8 4 6]

出 願 人
Applicant(s): 株式会社クラレ

REC'D 22 AUG 2003

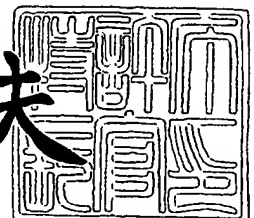
WIPO PCT

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 8 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 3 2 0 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 K01782LP00

【提出日】 平成14年 7月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 53/02
C08L 75/04
C08J 9/06

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 齋藤 秀和

【特許出願人】

【識別番号】 000001085

【氏名又は名称】 株式会社クラレ

【代表者】 和久井 康明

【電話番号】 03-3277-3182

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008198

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性重合体組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (i) 数平均分子量が 100,000 以上の (メタ) アクリル酸アルキルエステル系重合体 (I) および (ii) 芳香族ビニル化合物系重合体ブロック (a-1) と共役ジエン化合物系重合体ブロック (b-1) を有するブロック共重合体またはその水素添加物からなる付加重合系ブロック (イ) とポリウレタンブロック (ロ) を有するブロック共重合体 (II) からなり、[(I) の重量] : [(II) の重量] = 60 : 40 ~ 0.1 : 99.9 である熱可塑性重合体組成物。

【請求項 2】 さらに熱可塑性ポリウレタン (III) を含有する請求項 1 に記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項 3】 さらに芳香族ビニル化合物系重合体ブロック (a-2) と共役ジエン化合物系重合体ブロック (b-2) を有するブロック共重合体またはその水素添加物 (IV) を含有する請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項 4】 さらにパラフィン系オイル (V) を含有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項 5】 さらに熱分解型発泡剤 (VI) を含有する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項 6】 請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性重合体組成物からなる成形品。

【請求項 7】 発泡体であることを特徴とする請求項 6 の成形品

【請求項 8】 請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性重合体組成物よりなる部材と、他の材料よりなる部材からなる複合成形体。

【請求項 9】 請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性重合体組成物よりなり、発泡構造を有する部材と、他の材料よりなる部材からなる複合成形体。

【請求項 10】 請求項 5 記載の熱可塑性重合体組成物を用いて溶融押出

泡成形を行うことからなる発泡体の製造方法。

【請求項 11】 請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性重合体組成物からなる発泡体を他の材料と複合化することからなる複合成形体の製造方法。

【請求項 12】 請求項 5 記載の熱可塑性重合体組成物からなる未発泡の部材と他の材料からなる部材を有する複合成形体を加熱により発泡させることからなる複合成形体の製造方法。

【請求項 13】 請求項 5 記載の熱可塑性重合体組成物と他の材料を使用して共押出発泡成形を行うことからなる複合成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン系重合体ブロックとからなるブロック共重合体および／またはその水素添加物をポリウレタン成分で主鎖延長して得られるブロック共重合体と（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体からなる熱可塑性重合体組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

スチレン系重合体ブロックとジエン系重合体ブロックを有するブロック共重合体（以下「スチレン・共役ジエンブロック共重合体」ということがある）およびその水素添加物は、加熱により可塑化・溶融して成形加工を容易に行うことができ、しかも常温でゴム弾性を有し且つ柔軟性と力学的特性のバランスに優れていることから、いわゆる熱可塑性弾性体（熱可塑性エラストマー）の 1 種として近年種々の分野で広く用いられている。

【0003】

特開昭 52-150464 号公報には、スチレン・共役ジエンブロック共重合体またはその水素添加物に対して特定の物性を有する熱可塑性樹脂をブレンドした組成物が記載されており、この公報にはその組成物が特に導電体およびハンダ付用針金の絶縁体として適すること、および前記熱可塑性樹脂の 1 種として熱可塑性ポリウレタンを用いることが開示されている。しかしながら、スチレン・共

役ジエンプロック共重合体またはその水素添加物と熱可塑性ポリウレタンとは相容性に劣るため、両重合体の特性が十分に発揮されておらず、有用な組成物が得られない。

【0004】

また、スチレン・共役ジエンプロック共重合体またはその水素添加物の熱融着性の向上を目的とした技術が従来から色々提案されており、そのような従来技術として、スチレン・共役ジエンプロック共重合体またはその水素添加物に熱可塑性ポリウレタンを配合した熱融着性組成物が知られている（特開平6-65467号公報、特開平6-107898号公報および特開平8-72204号公報を参照）。しかしながら、この熱融着性組成物を用いる場合は、それと積層する材料の種類などによっては十分な接着強度が得られない場合があったり、接着強度の持続性が無いなどの問題がある。しかも、この熱融着性組成物では、スチレン・共役ジエンプロック共重合体またはその水素添加物と熱可塑性ポリウレタンとの相溶性が十分に良好であるとは言えず、例えば複層射出成形などにより得られる積層成形品では層間剥離や接着力のバラツキなどの問題を生じ易い。

【0005】

スチレン・共役ジエンプロック共重合体またはその水素添加物と熱可塑性ポリウレタンとの間の相容性の向上、両重合体を含有する組成物の溶融接着性の向上などの目的で、カルボン酸またはその誘導体基、水酸基などで変性されたスチレン・共役ジエンプロック共重合体またはその水素添加物を熱可塑性ポリウレタンにブレンドした組成物が提案されている（特開昭63-99257号公報および特開平3-234755号公報を参照）。さらに、上記した組成物において、加工時の熱安定性を改良する目的でリン系化合物やフェノール系化合物を配合した組成物も提案されている（特開平7-126474号公報参照）。しかしながら、未だ十分に満足できる結果は得られておらず、非粘着性、溶融成形性（溶融吐出安定性など）、他樹脂と積層する際の溶融接着性などの点で不十分である。

こうした問題点を解決できるものとして、特開平11-323073号公報において、（1）芳香族ビニル化合物-共役ジエン系ブロック共重合体またはその水素添加物、（2）芳香族ビニル化合物-共役ジエン系ブロック共重合体または

その水素添加物からなる付加重合系ブロック（イ）とポリウレタンブロック（ロ）を有するブロック共重合体、（３）熱可塑性ポリウレタンおよび（４）パラフィン系オイルを含有する組成物が提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

近年、スチレン・共役ジエンブロック共重合体を始めとする各種エラストマーの利用範囲は広がってきており、それに伴って、より高性能なものが求められるようになってきている。本発明は、かかる要求を考慮してなされたものであって、非粘着性、溶融成形性、他の樹脂と積層する際の溶融接着性などの点で優れた熱可塑性重合体組成物を新たに提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記した特開平 11-323073 号に記載された組成物について検討を行う過程で、組成物の構成成分の 1 つ（成分（２））として既に公知であるブロック共重合体が、それ単独であっても、非粘着性、溶融成形性、他の樹脂との溶融接着性などに優れたものになり得ることを見出した。そして、該ブロック共重合体とアクリル系重合体を配合することにより、優れた物性を有する熱可塑性重合体組成物が得られることを見出し、さらに検討した結果、本発明を完成させるに至った。

【0008】

すなわち本発明は、（i）数平均分子量が 100,000 以上の（メタ）アクリル酸アルキルエステル系重合体（I）および（ii）芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン化合物系重合体ブロック（b-1）を有するブロック共重合体またはその水素添加物からなる付加重合系ブロック（イ）とポリウレタンブロック（ロ）を有するブロック共重合体（II）からなり、 $[(I)の重量] : [(II)の重量] = 60 : 40 \sim 0.1 : 99.9$ である熱可塑性重合体組成物である。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明で使用する（メタ）アクリル酸アルキルエステル系重合体（I）は、数平均分子量が100,000以上であることが必要である。このような（メタ）アクリル酸アルキルエステル系重合体（I）を使用することにより、非粘着性および溶融成形性などが優れた熱可塑性重合体組成物を得ることができる。良好な外観を有する成形体を与える熱可塑性重合体組成物が得られることから、（メタ）アクリル酸アルキルエステル系重合体（I）の数平均分子量は5,000,000以下であることが好ましい。

【0010】

（メタ）アクリル酸アルキルエステル系重合体（I）は、数平均分子量が100,000以上、好ましくは150,000以上、より好ましくは200,000以上、さらに好ましくは300,000以上であって、且つ（メタ）アクリル酸アルキルエステル系重合体（I）のエステルを形成しているアルキル基の炭素数が1～10であるアクリル酸アルキルエステルおよび／またはメタクリル酸アルキルエステルから主としてなるものであることが最も好ましい。

【0011】

本発明で用いる（メタ）アクリル酸アルキルエステル系重合体（I）を構成する（メタ）アクリル酸アルキルエステルの好ましい例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸-2-エチルヘキシル等のアクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル等のメタクリル酸アルキルエステルなどを挙げることができる。（メタ）アクリル酸アルキルエステル系重合体は、前記した（メタ）アクリル酸アルキルエステルの1種または2種以上から形成されていることができる。そのうちでも、メタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルとを主とする共重合体を使用することが好ましい。

【0012】

また、（メタ）アクリル酸アルキルエステル系重合体（I）は、上記した（メタ）アクリル酸アルキルエステルと共に、必要に応じて少量（一般に25モル%

以下) の他の共重合性不飽和モノマーから構成されていてもよい。そのような共重合性不飽和モノマーとしては、例えばエチレン、ブタジエン、イソプレン、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリルなどが挙げられる。

【0013】

本発明で使用するブロック共重合体 (II) は、芳香族ビニル化合物系重合体ブロック (a-1) と共役ジエン系重合体ブロック (b-1) を有するブロック共重合体またはその水素添加物からなる付加重合系ブロック (イ) とポリウレタンブロック (ロ) を有するブロック共重合体である。

ブロック共重合体 (II) における付加重合系ブロック (イ) とポリウレタンブロック (ロ) の結合形態は特に制限されず、直鎖状、分岐状、放射状、またはそれらが組合わさった結合形態のいずれであってもよいが、直鎖状の結合形態であることが好ましい。

【0014】

ブロック共重合体 (II) の構造は、上記の付加重合系ブロック (イ) を α で表し、ポリウレタンブロック (ロ) を β で表すと、式; $\alpha-\beta$ 、 $\alpha-\beta-\alpha$ 、 $\beta-\alpha-\beta$ 等の様々な形態を取り得るが、 $\alpha-\beta$ 型のジブロック型の構造であることが好ましい。ジブロック型のブロック共重合体 (II) を使用すると、非粘着性、柔軟性、溶融成形性等がより優れた熱可塑性重合体組成物を得ることができる。

【0015】

また、ブロック共重合体 (II) が付加重合系ブロック (イ) を 2 個以上含有する場合、付加重合系ブロック (イ) は互いに同じ内容のブロックであってもよいし、異なる内容のブロックであってもよい。また、ブロック共重合体 (II) が 2 個以上のポリウレタンブロック (ロ) を含有する場合、ポリウレタンブロック (ロ) は互いに同じ内容のブロックであってもよいし、異なる内容のブロックであってもよい。例えば、 $\alpha-\beta-\alpha$ で表されるトリブロック構造における 2 個の α [付加重合系ブロック (イ)]、或いは $\beta-\alpha-\beta$ で表されるトリブロック構造における 2 個の β [ポリウレタンブロック (ロ)] は、それらを構成する構造単位の種類、その結合形式、数平均分子量などが同じであってもよいし、異なってもよい。

【0016】

また、ブロック共重合体 (II) における、付加重合系ブロック (イ) とポリウレタンブロック (ロ) の重量割合は、付加重合系ブロック (イ) / ポリウレタンブロック (ロ) = $5/95 \sim 95/5$ の範囲内であることが好ましく、付加重合系ブロック (イ) / ポリウレタンブロック (ロ) = $10/90 \sim 90/10$ の範囲内であることがより好ましく、付加重合系ブロック (イ) / ポリウレタンブロック (ロ) = $20/80 \sim 80/20$ の範囲内であることがさらに好ましく、付加重合系ブロック (イ) / ポリウレタンブロック (ロ) = $30/70 \sim 70/30$ の範囲内であることが特に好ましい。

【0017】

付加重合系ブロック (イ) における芳香族ビニル化合物系重合体ブロック (a-1) を構成する芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、4-プロピルスチレン、 t -ブチルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、1-ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、インデン、アセトナフチレン、モノフルオロスチレン、ジフルオロスチレン、モノクロロスチレン、メトキシスチレンなどの芳香族ビニル化合物を挙げることができる。芳香族ビニル化合物系重合体ブロック (a-1) は、1種類の芳香族ビニル化合物から構成されていてもよいし、2種以上の芳香族ビニル化合物から構成されていてもよい。芳香族ビニル化合物系重合体ブロック (a-1) は、スチレンおよび/または α -メチルスチレンから誘導される構造単位より主としてなるものが好ましい。

芳香族ビニル化合物系重合体ブロック (a-1) は、芳香族ビニル化合物からなる構造単位とともに、必要に応じて他の共重合性単量体からなる構造単位を少量含有していてもよい。他の共重合性単量体からなる構造単位の含有量は、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックの重量に基づいて30重量%以下であることが好ましく、10重量%以下であることがより好ましい。他の共重合性単量体とし

ては、例えば、1-ブテン、ペンテン、ヘキセン、ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン（イソプレン）、メチルビニルエーテルなどを挙げることができる。

【0018】

また、付加重合系ブロック（イ）における共役ジエン系重合体ブロック（b-1）を構成する共役ジエン化合物としては、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン（イソプレン）、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどを挙げることができる。共役ジエン系重合体ブロック（b-1）は、1種類の共役ジエン系化合物から構成されていてもよいし、2種以上の共役ジエン系化合物から構成されていてもよい。共役ジエン系重合体ブロック（b-1）が2種以上の共役ジエン化合物に由来する構造単位を含有している場合、それらの結合形態はランダム、テーパー、一部ブロック状のいずれであってもよいし、さらにそれらが混在していてもよい。

【0019】

付加重合系ブロック（イ）における共役ジエン系重合体ブロック（b-1）は水素添加されていなくても、一部が水素添加されていても、または全部が水素添加されていてもよい。共役ジエン系重合体ブロック（b-1）の水素添加率としては、耐熱性、耐候性および耐光性の観点から、50モル%以上であることが好ましく、60モル%以上であることがより好ましく、80モル%以上であることがさらに好ましい。

【0020】

特に、柔軟性、力学的性能および溶融成形性などに優れた熱可塑性重合体組成物を得る場合には、付加重合系ブロック（イ）における共役ジエン系重合体ブロック（b-1）が、水素添加されていてもよいイソプレン重合体ブロック、水素添加されていてもよいブタジエン重合体ブロックおよび水素添加されていてもよいイソプレンとブタジエンの共重合体ブロックから選ばれる少なくとも1種の重合体ブロックであることが好ましい。

さらに、溶融成形性（溶融吐出安定性）がより一層優れた熱可塑性重合体組成物を得る場合には、ブロック共重合体（II）における共役ジエン系重合体ブロッ

ク (b-1) が、1, 2-結合および3, 4-結合の合計の割合が30モル%以上、好ましくは40モル%以上である、水素添加されていてもよいイソプレン重合体ブロックまたは水素添加されていてもよいイソプレンとブタジエンとの共重合体ブロックであることが有利である。また、共役ジエン系重合体ブロック (b-1) が、1, 2-結合の割合が60モル%以上、好ましくは80モル%以上である、水素添加されていてもよいブタジエン重合体ブロックである場合にも、溶融成形性（溶融吐出安定性）がより一層優れた熱可塑性重合体組成物を得ることができる。

【0021】

付加重合系ブロック (イ) における芳香族ビニル化合物系重合体ブロック (a-1) と共役ジエン系重合体ブロック (b-1) との結合形態は特に制限されず、直鎖状、分岐状、放射状、またはそれらが組合わさった結合形態のいずれであってもよいが、直鎖状の結合形態であることが好ましい。

【0022】

付加重合系ブロック (イ) は、上記の芳香族ビニル化合物系重合体ブロック (以下、Xで表すことがある) および共役ジエン系重合体ブロック (以下、Yで表すことがある) から構成されるが、その構造としては、式； $(X-Y)_m-X$ 、 $(X-Y)_n$ 、 $Y-(X-Y)_p$ (式中、m、nおよびpはそれぞれ1以上の整数を示す) などで表されるブロック共重合体の形態を挙げることができる。これらの中でも、非粘着性、柔軟性、力学的性能および溶融成形性などに優れた熱可塑性重合体組成物を得る場合には、付加重合系ブロック (イ) が、2個以上の芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと1個以上の共役ジエン系重合体ブロックが直鎖状に結合したブロック共重合体の形態であることが好ましく、式： $X-Y-X$ で表されるトリブロック共重合体の形態であることがより好ましい。

付加重合系ブロック (イ) が、芳香族ビニル化合物系重合体ブロック Xを2個以上含有する場合、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックは互いに同じ内容の重合体ブロックであってもよいし、異なる内容の重合体ブロックであってもよい。また、付加重合系ブロック (イ) が、2個以上の共役ジエン系重合体ブロック Yを含有する場合、共役ジエン系重合体ブロックは互いに同じ内容の重合体ブロッ

クであってもよいし、異なる内容の重合体ブロックであってもよい。例えば、 $X-Y-X$ で表されるトリブロック構造における2個の芳香族ビニル化合物系重合体ブロックX、或いは $Y-X-Y$ で表されるトリブロック構造における2個の共役ジエン系重合体ブロックYは、それらを構成する芳香族ビニル化合物または共役ジエン化合物の種類、その結合形式、重合体ブロックの数平均分子量などが同じであってもよいし、異なってもよい。

【0023】

付加重合系ブロック（イ）における芳香族ビニル化合物から誘導される構造単位の含有量は、付加重合系ブロック（イ）を構成する全構造単位に対して5～90重量%であることが好ましい。芳香族ビニル化合物から誘導される構造単位の含有量が上記の範囲内にある付加重合系ブロック（イ）を含有するブロック共重合体（II）を使用すると、非粘着性、柔軟性、力学的性能および溶融成形性などが優れた熱可塑性重合体組成物を得ることができる。付加重合系ブロック（イ）における芳香族ビニル化合物から誘導される構造単位の含有量は、付加重合系ブロック（イ）を構成する全構造単位に対して10～90重量%であることがより好ましく、20～80重量%であることがさらに好ましい。

【0024】

付加重合系ブロック（イ）における、芳香族ビニル化合物系重合体ブロック（a-1）および共役ジエン系重合体ブロック（b-1）の数平均分子量は特に制限されるものではないが、水素添加前の状態で、芳香族ビニル化合物系重合体ブロック（a-1）の数平均分子量が2,500～75,000の範囲内であり、共役ジエン系重合体ブロック（b-1）の数平均分子量が10,000～150,000の範囲内であることが好ましい。数平均分子量が上記の範囲内にある芳香族ビニル化合物系重合体ブロック（a-1）または共役ジエン系重合体ブロック（b-1）から構成される付加重合系ブロック（イ）を含有するブロック共重合体（II）を使用すると、非粘着性、柔軟性、力学的性能および溶融成形性などが優れた熱可塑性重合体組成物を得ることができる。

また、付加重合系ブロック（イ）の全体の数平均分子量は、水素添加前の状態で、15,000～300,000の範囲内であることが好ましい。かかる数平

均分子量の付加重合系ブロック（イ）を含有するブロック共重合体（II）を使用すると、非粘着性、柔軟性、力学的性能および溶融成形性などの種々の特性に優れた熱可塑性重合体組成物を得ることができる。付加重合系ブロック（イ）の数平均分子量は、20,000～100,000の範囲内であることがより好ましい。

【0025】

ブロック共重合体（II）におけるポリウレタンブロック（ロ）は、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物から構成されるブロックである。

ポリウレタンブロック（ロ）を構成する高分子ポリオールとしては、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、共役ジエン重合体系ポリオール、ひまし油系ポリオール、シリコン系ポリオール、ビニル重合体系ポリオールなどを挙げることができる。これらの高分子ポリオールは1種類のものを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。高分子ポリオールとしては、これらのうちでも、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリオレフィン系ポリオールのうちの1種または2種以上が好ましく、ポリエステルポリオールおよび／またはポリエーテルポリオールがより好ましい。

【0026】

上記のポリエステルポリオールは、例えば、ポリオール成分とポリカルボン酸成分を直接エステル化反応またはエステル交換反応に供するか、あるいはポリオール成分を開始剤としてラク톤を開環重合させることによって製造することができる。

【0027】

ポリエステルポリオールの製造に用いるポリオール成分としては、ポリエステルの製造において一般的に使用されているもの、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエ

チル-1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-メチル-1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、2, 7-ジメチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 9-ノナンジオール、2, 8-ジメチル-1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール等の炭素数2～15の脂肪族ジオール；1, 4-シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、シクロオクタジメタノール等の脂環式ジオール；1, 4-ビス（ β -ヒドロキシエトキシ）ベンゼン等の芳香族ジオール；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジグリセリン等の1分子当たりの水酸基数が3以上である多価アルコールなどが挙げられる。ポリエステルポリオールの製造に当たっては、これらのポリオール成分は、1種類のものを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらのうちでも、ポリエステルポリオールの製造に当たっては、2-メチル-1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、2, 7-ジメチル-1, 8-オクタンジオール、2-メチル-1, 9-ノナンジオール、2, 8-ジメチル-1, 9-ノナンジオールなどのメチル基を側鎖として有する炭素数5～12の脂肪族ジオールをポリオール成分として使用することが好ましい。特にこれらのメチル基を側鎖として有する炭素数5～12の脂肪族ジオールをポリエステルポリオールの製造に用いる全ポリオール成分の30モル%以上の割合で使用することが好ましく、全ポリオール成分の50モル%以上の割合で使用することがより好ましい。

【0028】

また、ポリエステルポリオールの製造に用いるポリカルボン酸成分としては、ポリエステル製造において一般的に使用されているポリカルボン酸成分、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、メチルコハク酸、2-メチルグルタル酸、3-

メチルグルタル酸、トリメチルアジピン酸、2-メチルオクタン二酸、3, 8-ジメチルデカン二酸、3, 7-ジメチルデカン二酸等の炭素数4~12の脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸等の脂環式ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；トリメリット酸、ピロメリット酸等の3官能以上の多価カルボン酸；それらのエステルまたはそれらの酸無水物等のエステル形成性誘導体などを挙げることができる。これらのポリカルボン酸成分は、1種類のものを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらのうちでも、炭素数6~12の脂肪族ジカルボン酸、特にアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸の1種または2種以上がポリカルボン酸成分として好ましい。

【0029】

また、ポリエステルポリオール製造に用いる前記のラクトンとしては、 ϵ -カプロラクトン、 β -メチルー δ -バレロラクトンなどを挙げることができる。

【0030】

上記したポリエーテルポリオールとしては、例えば、環状エーテルを開環重合して得られるポリ（エチレングリコール）、ポリ（プロピレングリコール）、ポリ（テトラメチレングリコール）、ポリ（メチルテトラメチレングリコール）などを挙げることができる。ポリエーテルポリオールとしては1種類のものを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらのうちでも、ポリ（テトラメチレングリコール）および／またはポリ（メチルテトラメチレン）グリコールが好ましい。

【0031】

上記したポリカーボネートポリオールとしては、例えば、ポリオール成分とジアルキルカーボネート、アルキレンカーボネート、ジアリールカーボネート等のカーボネート化合物との反応によって得られるものを挙げることができる。

ポリカーボネートポリオールを構成するポリオール成分としては、ポリエステルポリオールの構成成分として例示したポリオール成分を使用することができる。また、ジアルキルカーボネートとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどを挙げることができ、アルキレンカーボネートとしては

、例えば、エチレンカーボネートなどを挙げることができ、ジアリールカーボネートとしては、例えば、ジフェニルカーボネートなどを挙げることができる。

【0032】

上記したポリエステルポリカーボネートポリオールとしては、例えば、ポリオール成分、ポリカルボン酸成分およびカーボネート化合物を同時に反応させて得られたもの、あるいは予め合成したポリエステルポリオールおよびポリカーボネートポリオールをカーボネート化合物と反応させて得られたもの、または予め合成したポリエステルポリオールおよびポリカーボネートポリオールをポリオール成分およびポリカルボン酸成分と反応させて得られたものなどを挙げることができる。

【0033】

上記した共役ジエン重合体系ポリオールまたはポリオレフィン系ポリオールとしては、重合開始剤の存在下に、ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン、または共役ジエンと他のモノマーをリビング重合法などにより重合した後に、重合活性末端にエポキシ化合物を反応させて得られる、ポリイソプレンポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリ（ブタジエン／イソプレン）ポリオール、ポリ（ブタジエン／アクリロニトリル）ポリオール、ポリ（ブタジエン／スチレン）ポリオール、あるいはそれらの水素添加物などを挙げることができる。共役ジエン重合体系ポリオールまたはポリオレフィン系ポリオールは、1種類のものを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0034】

これらの高分子ポリオールの数平均分子量は、500～10,000の範囲内であることが好ましい。かかる数平均分子量を有する高分子ポリオールからなるポリウレタンブロック（I）を有するブロック共重合体（II）を使用することにより、上記した非粘着性、柔軟性、力学的性能および溶融成形性などの種々の特性に優れた熱可塑性重合体組成物を確実に得ることができる。高分子ポリオールの数平均分子量は、700～8,000の範囲内であることがより好ましく、800～5,000の範囲内であることがさらに好ましい。

なお、本明細書でいう高分子ポリオールの数平均分子量は、JIS K-15

77 に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量である。

【0035】

ポリウレタンブロック（ロ）を構成する鎖伸長剤としては、ポリウレタンの製造に従来から使用されている鎖伸長剤が挙げられるが、イソシアネート基と反応し得る活性水素原子を分子中に2個以上有する分子量400以下の低分子化合物が好ましい。

鎖伸長剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2-メチル-1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、2, 7-ジメチル-1, 8-オクタンジオール、2-メチル-1, 9-ノナンジオール、2, 8-ジメチル-1, 9-ノナンジオール、1, 4-ビス（ β -ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、1, 4-シクロヘキサジオール、ビス（ β -ヒドロキシエチル）テレフタレート、キシリレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4（または5）-シクロオクタジメタノール、3（または4）, 8（または9）-ジヒドロキシメチルトリシクロ（5, 2, 1, 02, 6）デカン等のジオール類；ヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、キシリレンジアミン、イソホロレンジアミン、ピペラジンおよびその誘導体、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシレンジアミン、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド等のジアミン類；アミノエチルアルコール、アミノプロピルアルコール等のアミノアルコール類などが挙げられる。これらの鎖伸長剤は1種類のものを使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。鎖伸長剤としては、これらのうちでも、炭素数2～12の脂肪族ジオールが好ましく、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオールがより好ましい。

また、鎖伸長剤として、分岐を分子内に有する数平均分子量が100～400

の脂肪族ジオールを使用すると、常温付近において損失係数の値が大きく、かつ広い温度範囲にわたって大きな損失係数の値を保持する制振性能に優れた熱可塑性重合体組成物が得られる。このような分岐を分子内に有する脂肪族ジオールとしては、メチル基を側鎖として有する炭素数 5 ～ 12 の脂肪族ジオールが好ましい。

【0036】

また、ポリウレタンブロック（ロ）を構成する有機ジイソシアネート化合物としては、ポリウレタンの製造に従来から使用されている有機ジイソシアネート化合物、例えば、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート等の脂肪族または脂環式ジイソシアネートなどが挙げられる。有機ジイソシアネート化合物は 1 種類のものを使用してもよいし、2 種類以上を併用してもよい。有機ジイソシアネート化合物としては、これらのうちでも、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましい。

【0037】

ポリウレタンブロック（ロ）における、上記高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の割合については、有機ジイソシアネート化合物由来の窒素原子含有量が、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の合計重量に基づいて 1 ～ 6.5 重量%の範囲内であることが好ましい。窒素原子含有量がかかる範囲内であるポリウレタンブロック（ロ）を有するブロック共重合体（II）を使用することにより、上記した非粘着性、柔軟性、力学的性能および熔融成形性などの種々の特性がより優れた熱可塑性重合体組成物を得ることができる。有機ジイソシアネート化合物由来の窒素原子含有量は、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の合計重量に基づいて 1 ～ 6 重量%の範囲内であることがより好ましく、1.3 ～ 5.5 重量%の

範囲内であることがさらに好ましく、1.6～5.0重量%の範囲内であることが特に好ましい。

【0038】

ポリウレタンブロック（ロ）の数平均分子量は200～300,000の範囲内であることが好ましい。数平均分子量がかかる範囲内であるポリウレタンブロック（ロ）を有するブロック共重合体（II）を使用することにより、非粘着性、柔軟性、力学的性能および溶融成形性などの種々の特性がより優れた熱可塑性重合体組成物を得ることができる。ポリウレタンブロック（ロ）の数平均分子量は、500～150,000の範囲内であることがより好ましく、1,000～100,000の範囲内であることがさらに好ましい。

【0039】

また、ポリウレタンブロック（ロ）の硬度は、同ブロックに対応するポリウレタンのJIS A硬度で表現した場合、30～99の範囲内であることが好ましい。かかる硬度のポリウレタンブロック（ロ）を有するブロック共重合体（II）を使用することにより、非粘着性、柔軟性、力学的性能および溶融成形性などの種々の特性がより優れた熱可塑性重合体組成物を得ることができる。ポリウレタンブロック（ロ）に対応するポリウレタンのJIS A硬度は、45～97の範囲内であることがより好ましく、60～95の範囲内であることがさらに好ましい。

【0040】

ブロック共重合体（II）は、例えば、付加重合系ブロック（イ）に対応する構造を有し、かつポリウレタンブロック（ロ）を形成する成分（有機ジイソシアネート化合物、鎖伸長剤、高分子ポリオールなど）と反応し得る官能基を有するブロック共重合体、すなわち、芳香族ビニル化合物系重合体ブロック（a-1）と共役ジエン系重合体ブロック（b-1）を含有し、ポリウレタンブロック（ロ）を形成する成分と反応し得る官能基を有するブロック共重合体またはその水素添加物（以下、官能基含有ブロック共重合体と略称することがある）の存在下にポリウレタン形成反応を行い、官能基含有ブロック共重合体の主鎖上にポリウレタンブロック（ロ）を形成することによって製造することができる。また、ブロッ

ク共重合体 (II) は、官能基含有ブロック共重合体とポリウレタンブロック (ロ) に対応するポリウレタンを反応させることによって製造することもできる。

【0041】

官能基含有ブロック共重合体が有する、ポリウレタンブロック (ロ) を形成する成分と反応し得る官能基としては、例えば、高分子ポリオールおよび／または鎖伸長剤と反応し得る基として、カルボキシル基、酸無水物基、チオカルボキシル基、イソシアネート基などが、また、有機ジイソシアネート化合物と反応し得る基として、水酸基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基、酸無水物基、チオカルボキシル基、イソシアネート基などが挙げられる。官能基含有ブロック共重合体は、これらの官能基を2種類以上含有していてもよい。

官能基含有ブロック共重合体が有する官能基としては、有機ジイソシアネート化合物と反応し得る官能基が好ましく、ブロック共重合体 (II) の製造に際し、均一なポリウレタン形成反応が行えることから、水酸基がより好ましい。

【0042】

また、官能基含有ブロック共重合体における、ポリウレタンブロック (ロ) を形成する成分と反応し得る官能基は、該官能基含有ブロック共重合体の末端に位置していることが好ましい。かかる官能基を末端に有する官能基含有ブロック共重合体を使用すると、ブロック共重合体 (II) を製造する際に、ポリウレタン形成反応による主鎖延長に該官能基が関与する。こうして得られたブロック共重合体 (II) を使用すると、非粘着性、柔軟性、力学的性能および溶融成形性などの種々の特性に優れた熱可塑性重合体組成物を確実に得ることができる。

【0043】

官能基含有ブロック共重合体における、ポリウレタンブロック (ロ) を形成する成分と反応し得る官能基の数は、官能基含有ブロック共重合体1分子当たりの平均で0.6以上であることが好ましく、0.7以上であることがより好ましく、0.7～1の範囲内にあることがさらに好ましい。

【0044】

官能基含有ブロック共重合体の製造方法は、何ら限定されるものではないが、例えば、アニオン重合やカチオン重合などのイオン重合法、シングルサイト重合

法、ラジカル重合法などにより製造することができる。アニオン重合法による場合は、例えば、アルキルリチウム化合物などを重合開始剤として用いて、 n -ヘキサンやシクロヘキサンなどの不活性有機溶媒中で、芳香族ビニル化合物、共役ジエン化合物を逐次重合させ、所望の分子構造および分子量に達した時点で、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、スチレンオキサイド等のオキシラン骨格を有する化合物、 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、ジメチルプロピオラクトン（ピバロラクトン）、メチルバレロラクトン等のラクトン化合物などを付加させ、次いで、アルコール類、カルボン酸類、水などの活性水素含有化合物を添加して重合を停止させることにより製造することができる。そして、得られたブロック共重合体を、好ましくは、 n -ヘキサン、シクロヘキサンなどの不活性有機溶媒中でアルキルアルミニウム化合物とコバルト、ニッケル等からなるチーグラ触媒などの水素添加反応触媒の存在下に、反応温度 $20 \sim 150$ $^{\circ}\text{C}$ 、水素圧力 $1 \sim 150$ kg/cm^2 の条件下で水素添加することによって、水素添加物としてもよい。また、所望により、水素添加前または水素添加後のブロック共重合体を、無水マレイン酸等によって変性してもよい。

官能基含有ブロック共重合体は、その製造工程にもよるが、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン系重合体ブロックを有し、上記した官能基を有していないブロック共重合体および／またはその水素添加物を包含し得る。

官能基含有ブロック共重合体としては、市販されているものを使用することも可能である。

【0045】

官能基含有ブロック共重合体の数平均分子量は、 $15,000 \sim 300,000$ の範囲内であることが好ましく、 $20,000 \sim 100,000$ の範囲内であることがより好ましい。なお、官能基含有ブロック共重合体の数平均分子量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー（GPC）により標準ポリスチレン換算で測定した値である。

また、官能基含有ブロック共重合体の 230°C 、 2.16 kg 荷重下で測定したメルトフローレート（MFR）は、 $0.01 \sim 100$ $\text{g}/10$ 分の範囲内であることが好ましい。かかるメルトフローレートを有する官能基含有ブロック共重

合体を使用することにより、非粘着性、熔融成形性、熔融接着性などの物性が優れる熱可塑性重合体組成物を得ることができる。官能基含有ブロック共重合体の 230℃、2.16 kg 荷重下で測定したメルトフローレート (MFR) は、0.05~80 g/10 分の範囲内であることがより好ましい。なお、官能基含有ブロック共重合体のメルトフローレートは、ASTM D-1238 に準拠して測定した値である。

【0046】

ポリウレタンブロック (ロ) または該ポリウレタンブロックに対応するポリウレタンを形成するに当たっては、高分子ポリオールおよび鎖伸長剤が有している活性水素原子 1 モルに対し、有機ジイソシアネート化合物が有しているイソシアネート基が 0.9~1.3 モルとなるような割合で各成分を使用することが好ましい。上記の割合で高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物を使用して得られるポリウレタンブロック (ロ) を有するブロック共重合体 (II) を使用すると、非粘着性、柔軟性、力学的性能および熔融成形性などの種々の特性がより優れた熱可塑性重合体組成物を得ることができる。

【0047】

また、ポリウレタンブロック (ロ) または該ポリウレタンブロックに対応するポリウレタンを形成するに当たっては、有機ジイソシアネート化合物単位由来の窒素原子含有量が、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の合計重量に基づいて 1~6.5 重量% の範囲内となる割合で各成分を使用することが好ましい。上記の割合で高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物を使用して得られるポリウレタンブロック (ロ) を有するブロック共重合体 (II) を使用すると、非粘着性、柔軟性、力学的性能および熔融成形性などの種々の特性がより優れた熱可塑性重合体組成物を得ることができる。有機ジイソシアネート化合物由来の窒素原子含有量は、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の合計重量に基づいて 1~6 重量% の範囲内であることがより好ましく、1.3~5.5 重量% の範囲内であることがさらに好ましく、1.6~5 重量% の範囲内であることが特に好ましい。

【0048】

ブロック共重合体 (II) の製造方法としては、①官能基含有ブロック共重合体、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物を反応させる方法、または②高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の反応物と官能基含有ブロック共重合体を反応させる方法、のいずれかの方法が簡便であり好ましい。

【0049】

②の方法における反応物は、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の反応混合物であってもよいし、該反応混合物を常法に従って後処理したものであってもよい。また、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物から形成されるものであれば、市販品として入手可能なポリウレタンを上記の反応物として使用することもできる。高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の反応物は、これらから形成されるポリウレタン以外に、各成分の使用量、反応率、その他の反応条件等に応じて未反応の高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物を含有することがあるが、その場合には、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物から形成されるポリウレタンと官能基含有ブロック共重合体の官能基との反応、および高分子ポリオール、鎖伸長剤、有機ジイソシアネート化合物と官能基含有ブロック共重合体の官能基の反応が進行する。

【0050】

上記①の方法によってブロック共重合体 (II) を製造する場合、官能基含有ブロック共重合体と、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の割合は、

〔官能基含有ブロック共重合体の重量〕：〔高分子ポリオールの重量＋鎖伸長剤の重量＋有機ジイソシアネート化合物の重量〕＝5：95～95：5の範囲内であることが好ましく、同重量比が10：90～90：10の範囲内であることがより好ましく、20：80～80：20の範囲内であることがさらに好ましく、30：70～70：30の範囲内であることが特に好ましい。

また、上記②の方法によってブロック共重合体 (II) を製造する場合、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の反応物と官能基含有

ブロック共重合体の割合は、

〔官能基含有ブロック共重合体の重量〕：〔高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の反応物の重量〕＝5：95～95：5の範囲内であることが好ましく、同重量比が10：90～90：10の範囲内であることがより好ましく、20：80～80：20の範囲内であることがさらに好ましく、30：70～70：30の範囲内であることが特に好ましい。

【0051】

ブロック共重合体（II）の製造に際しては、ウレタン化反応触媒を使用してもよい。かかるウレタン化反応触媒としては、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズビス（3-メルカプトプロピオン酸エトキシジブチルエステル）塩等の有機スズ系化合物；チタン酸；テトライソプロピルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、ポリヒドロキシチタンステアレート、チタンアセチルアセトネート等の有機チタン系化合物；トリエチレンジアミン、*N*-メチルモルホリン、*N*，*N*，*N'*，*N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N*，*N*，*N'*，*N'*-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、トリエチルアミン、*N*，*N*-ジメチルアミノエタノール等の3級アミン系化合物などが挙げられる。

ウレタン化反応触媒の使用量は、官能基含有ブロック共重合体、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の合計重量、または高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の反応物と官能基含有ブロック共重合体の合計重量に基づいて0.1 ppm～0.2重量%の範囲内であることが好ましく、0.5 ppm～0.02重量%の範囲内であることがより好ましく、1 ppm～0.01重量%の範囲内であることがさらに好ましい。

ブロック共重合体（II）の製造に際し、ウレタン化反応触媒は、官能基含有ブロック共重合体、高分子ポリオール、鎖伸長剤、有機ジイソシアネート化合物、あるいは高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の反応物のうち1者または2者以上に含有させておくことができるが、高分子ポリオールに含有させておくことが好ましい。

【0052】

また、ブロック共重合体 (II) の製造に際してウレタン化反応触媒を使用する場合、得られたブロック共重合体 (II) に対し、ウレタン化反応触媒失活剤を添加することが好ましい。ウレタン化反応触媒失活剤としては、例えば、ラウリルホスフェート、オレイルホスフェート、ステアリルホスフェート、ジラウリルホスフェート、ジオレイルホスフェート、ジステアリルホスフェート、トリス (2-エチルヘキシル) ホスフェート、ビス (オクタデシル) ペンタエリスリトールジホスフェート、フェニルホスホン酸ジエチル、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジエチル等のリン系化合物; 2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス (4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、2- (2'-ヒドロキシ-3', 5'-tert-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2- [2-ヒドロキシ-3, 5-ビス (α , α -ジメチルベンジル) フェニル] -2H-ベンゾトリアゾール、4, 4'-オクチル-2, 2'-ビフェノール等のフェノール系化合物が挙げられるが、リン系化合物が好ましい。

ウレタン化反応触媒失活剤の使用量は、官能基含有ブロック共重合体、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の合計重量、または高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の反応物と官能基含有ブロック共重合体の合計重量に基づいて1 ppm~2重量%の範囲内であることが好ましく、5 ppm~0.2重量%の範囲内であることがより好ましく、10 ppm~0.1重量%の範囲内であることがさらに好ましい。

【0053】

ブロック共重合体 (II) の製造は、公知のポリウレタン形成反応技術を利用して実施することができ、プレポリマー法およびワンショット法のいずれの方法で実施してもよい。

ブロック共重合体 (II) は、実質的に溶剤の不存在的下に製造することが好ましく、単軸押出機、二軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどの熔融混練装置を用いた熔融混練によって製造することが好ましい。混練条件は、使用する原料の種類、装置の種類などに応じて適宜選択することができるが、一般に、18

0～260℃の温度で1～15分間程度行うとよい。

【0054】

採用し得るポリウレタン形成反応の具体例としては、以下の〔1〕～〔8〕の方法を挙げることができる。

〔1〕官能基含有ブロック共重合体、高分子ポリオールおよび鎖伸長剤を混合して、例えば、40～100℃に加熱し、得られた混合物に、該混合物における活性水素原子とイソシアネート基のモル比が好ましくは1：0.9～1.3となる量で有機ジイソシアネート化合物を添加して短時間攪拌した後、例えば、80～200℃に加熱する方法。

〔2〕ブロック共重合体、高分子ポリオール、脂肪族ジオールおよび有機ジイソシアネート化合物を、活性水素原子とイソシアネート基のモル比が好ましくは1：0.9～1.3となる量で混合して、例えば、180～260℃の高温で反応させつつ混練して熱可塑性重合体組成物を製造する方法。

〔3〕多軸スクリー型押出機などの押出機に、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物を連続的に供給して、例えば、90～260℃に加熱し、反応系における活性水素原子とイソシアネート基のモル比が好ましくは1：0.9～1.3となる量で官能基含有ブロック共重合体を連続的に供給して、例えば、180～260℃の高温で連続熔融重合する方法。

〔4〕多軸スクリー型押出機などの押出機に、官能基含有ブロック共重合体、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物を、活性水素原子とイソシアネート基のモル比が好ましくは1：0.9～1.3となる量で連続的に供給して、例えば、180～260℃の高温で連続熔融重合する方法。

〔5〕多軸スクリー型押出機などの押出機に、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物を連続的に供給して、例えば、90～260℃に加熱してポリウレタンを形成した後に、官能基含有ブロック共重合体を混合して、例えば、180～260℃の高温で連続熔融重合する方法。

〔6〕高分子ポリオール、脂肪族ジオールおよび有機ジイソシアネート化合物を、例えば、180～260℃の高温で反応させつつ混練して熱可塑性ポリウレタンを形成した後に、官能基含有ブロック共重合体を混合して、例えば、180～

260℃の高温で反応させつつ混練して熱可塑性重合体組成物を製造する方法。

〔7〕多軸スクリー型押出機などの押出機に、官能基含有ブロック共重合体およびポリウレタン（市販品等）を連続的に供給して、例えば、180～260℃の高温で反応させる方法。

〔8〕官能基含有ブロック共重合体、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物を、活性水素原子とイソシアネート基のモル比が好ましくは1:0.9～1.3となる量で、有機溶媒中に加えて有機溶媒中でウレタン化反応を行う方法。

【0055】

上記の手法により、官能基含有ブロック共重合体、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物、または高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の反応物と官能基含有ブロック共重合体を反応させて得られた重合体組成物（以下、ブロック共重合体組成物と略称する）は、ブロック共重合体（II）以外に、未反応の官能基含有ブロック共重合体、未反応の高分子ポリオール、未反応の鎖伸長剤並びに未反応の有機ジイソシアネート化合物を含有することがある。これらの含有量は、反応に使用した原料の割合、反応温度等の反応条件によって変化する。

また、ブロック共重合体組成物は、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物から形成されるポリウレタンを含有する場合がある。さらに、官能基含有ブロック共重合体の製造工程にもよるが、上記したブロック共重合体組成物は、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン系重合体ブロックを有し、官能基を有しないブロック共重合体（これは、付加重合系ブロック（I）に相当する重合体である）を含み得る。

【0056】

ブロック共重合体（II）は、例えば、ペレット等の形状とした上記のブロック共重合体組成物を、必要に応じて適当な大きさに粉碎した後、ジメチルホルムアミドなどのポリウレタンの良溶媒で処理して高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネートから形成され、官能基含有ブロック共重合体とは反応しなかったポリウレタン（ブロック共重合体組成物中に存在している場合）を除去し

、次いで、シクロヘキサンなどの官能基含有ブロック共重合体の良溶媒で処理して未反応の官能基含有ブロック共重合体および付加重合系ブロック（イ）に相当する重合体（ブロック共重合体組成物中に存在している場合）を抽出・除去し、残った固形物を乾燥することにより、取得することができる。

【0057】

なお、本発明では、発明の趣旨を損なわない限り、上記のブロック共重合体組成物をそのまま、熱可塑性重合体組成物の製造に使用してもよい。

【0058】

本発明の熱可塑性重合体組成物は、上記した（メタ）アクリル酸アルキルエステル系重合体（I）およびブロック共重合体（II）の重量をそれぞれ W_a および W_b とすると、これらの成分を

$$40/60 \leq W_b/W_a \leq 99.9/0.1 \quad (1)$$

となる割合で含有する。

ブロック共重合体（II）の割合が上記の式（1）で示される範囲より少ない場合には、熱可塑性重合体組成物の非粘着性、柔軟性、力学的性能および溶融成形性などの特性が損なわれる。一方、ブロック共重合体（II）の割合が上記の式（1）で示される範囲より多い場合には、溶融成形性が良好な熱可塑性重合体組成物を得ることが困難となる。

（メタ）アクリル酸アルキルエステル系重合体（I）とブロック共重合体（II）の重量比は、

$$75/25 \leq W_b/W_a \leq 99.5/0.5 \quad \text{の範囲内であることが好ましく}$$

、

$$80/20 \leq W_b/W_a \leq 99/1 \quad \text{の範囲内であることがより好ましい。}$$

【0059】

本発明の熱可塑性重合体組成物は、熱可塑性ポリウレタン（III）を含有することができる。熱可塑性ポリウレタン（III）を含有する場合、本発明の熱可塑性重合体組成物は、非粘着性、柔軟性および溶融成形性などの性能がより一層向上したものとなることがある。

熱可塑性ポリウレタンとしては、ブロック共重合体（II）の製造時に生成する

ポリウレタンに限定されるものではなく、上記した高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物から形成されるものであれば使用することができる。熱可塑性ポリウレタン (III) における、有機ジイソシアネート化合物由来の窒素原子含有量は、高分子ポリオール、鎖伸長剤および有機ジイソシアネート化合物の合計重量に基づいて 1～6.5 重量%の範囲内であることが好ましく、1～6 重量%の範囲内であることがより好ましく、1.3～5.5 重量%の範囲内であることがさらに好ましく、1.6～5 重量%の範囲内であることが特に好ましい。

また、熱可塑性ポリウレタン (III) の数平均分子量は 200～300,000 の範囲内であることが好ましく、500～150,000 の範囲内であることがより好ましく、1,000～100,000 の範囲内であることがさらに好ましい。さらに、熱可塑性ポリウレタン (III) の硬度は、JIS A 硬度で表現した場合、30～99 の範囲内であることが好ましく、45～97 の範囲内であることがより好ましく、60～95 の範囲内であることがさらに好ましい。

【0060】

熱可塑性ポリウレタン (III) の含有量は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル系重合体 (I) とブロック共重合体 (II) の合計 100 重量部に対して 1～1000 重量部であることが好ましく、1～750 重量部の範囲内であることがより好ましく、1～500 重量部の範囲内であることがさらに好ましい。

【0061】

また、本発明の熱可塑性重合体組成物は、芳香族ビニル化合物系重合体ブロック (a-2) と共役ジエン系重合体ブロック (b-2) を有するブロック共重合体またはその水素添加物 (IV) [以下、芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (IV) と略称することがある] を含有することができる。芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (IV) を含有する場合、本発明の熱可塑性重合体組成物は、非粘着性、柔軟性および溶融成形性などの性能がより一層向上したものとなることがある。

芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (IV) としては、ブロック共重合体 (II) の製造時に使用する官能基含有ブロック共重合体に由来するものに限定され

るわけではなく、上記した芳香族ビニル化合物、共役ジエン化合物、他の共重合性単量体からなるものを使用することができる。

【0062】

芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (IV) において、芳香族ビニル化合物から誘導される構造単位の含有量は、全構造単位に対して 5～90 重量%であることが好ましく、10～90 重量%であることがより好ましく、20～80 重量%であることがさらに好ましい。また、芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (IV) において、芳香族ビニル化合物系重合体ブロック (a-2) および共役ジエン系重合体ブロック (b-2) の数平均分子量は特に制限されるものではないが、水素添加前の状態で、芳香族ビニル化合物系重合体ブロック (a-2) の数平均分子量が 2,500～100,000 の範囲内であり、共役ジエン系重合体ブロック (b-2) の数平均分子量が 10,000～250,000 の範囲内であることが好ましい。ブロック共重合体またはその水素添加物 (IV) の全体の数平均分子量は、水素添加前の状態で、15,000～500,000 の範囲内であることが好ましく、20,000～300,000 の範囲内であることがより好ましい。なお、上記の数平均分子量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー (GPC) により標準ポリスチレン換算で測定した値である。

【0063】

芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (IV) において、共役ジエン系重合体ブロック (b-2) は水素添加されていなくても、一部が水素添加されていても、または全部が水素添加されていてもよい。共役ジエン系重合体ブロックの水素添加率としては、耐熱性、耐候性および耐光性の観点から、50 モル%以上であることが好ましく、60 モル%以上であることがより好ましく、80 モル%以上であることがさらに好ましい。

【0064】

芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (IV) における芳香族ビニル化合物系重合体ブロック (a-2) と共役ジエン系重合体ブロック (b-2) との結合形態は特に制限されず、直鎖状、分岐状、放射状、またはそれらが組合わさった結合形態のいずれであってもよいが、直鎖状の結合形態であることが好ましい。ま

た、芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (IV) は、2 個以上の芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと 1 個以上の共役ジエン系重合体ブロックが直鎖状に結合したブロック共重合体の形態であることが好ましく、2 個の芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと 1 個の共役ジエン系重合体ブロックが直鎖状に結合したトリブロック共重合体の形態であることがより好ましい。

【0065】

芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (IV) は、分子鎖の末端または分子鎖中に、水酸基、カルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基、ハロゲン原子、メルカプト基などの官能基を有していてもよい。

【0066】

芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (IV) は、230℃、2.16 kg 荷重下で測定したメルトフローレート (MFR) が 100 g/10 分以下であることが好ましく、50 g/10 分以下であることがより好ましく、30 g/10 分以下であることがさらに好ましい。なお、上記したメルトフローレート (MFR) は、ASTM D-1238 に準拠して測定した値である。

また、芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (IV) の JIS A 硬度は、30～95 の範囲内にあることが好ましく、40～90 の範囲内にあることがより好ましく、50～85 の範囲内にあることがさらに好ましい。上記した JIS A 硬度は、JIS K-6253 に準拠して測定した値である。

【0067】

芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (IV) の含有量は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル系重合体 (I) とブロック共重合体 (II) の合計 100 重量部に対して 1～1000 重量部であることが好ましく、1～750 重量部の範囲内であることがより好ましく、1～500 重量部の範囲内であることがさらに好ましい。

【0068】

本発明の熱可塑性重合体組成物は、発明の効果を損なわない範囲内で、必要に応じて、パラフィン系オイル (V) を含有していてもよい。

本発明で使用するパラフィン系オイル (V) は、パラフィン成分 (鎖状炭化水

素)を60重量%以上含むものが使用されるが、パラフィン成分(鎖状炭化水素)を80重量%以上含むものが好ましい。パラフィン系オイル(V)は、その他の成分としては、ベンゼン環やナフテン環などの芳香族環を有する成分を含有していてもよい。

パラフィン系オイル(V)は、40℃で測定した動粘度が20~800センチストークス〔cSt (mm²/s)〕の範囲内にあることが好ましい。かかる動粘度を有するパラフィン系オイル(V)を使用することにより、非粘着性、柔軟性、溶融成形性などの種々の特性がより一層優れた熱可塑性重合体組成物を得ることができる。パラフィン系オイル(V)の40℃で測定した動粘度は、50~600センチストークス〔cSt (mm²/s)〕の範囲内にあることがより好ましい。なお、本明細書でいうパラフィン系オイル(V)の動粘度は、JIS K-2283に準拠して測定した値である。

【0069】

パラフィン系オイル(V)の流動点は、-40~0℃の範囲内にあることが好ましい。かかる流動点を有するパラフィン系オイル(V)を使用することにより、非粘着性、柔軟性、溶融成形性などの種々の特性がより一層優れた熱可塑性重合体組成物を得ることができる。パラフィン系オイル(V)の流動点は、-30~0℃の範囲内であることがより好ましい。なお、本明細書でいうパラフィン系オイル(V)の流動点は、JIS K-2269に準拠して測定した値である。

【0070】

パラフィン系オイル(V)の引火点は、200~400℃の範囲内にあることが好ましい。かかる引火点を有するパラフィン系オイル(V)を使用することにより、非粘着性、柔軟性、溶融成形性などの種々の特性がより一層優れた熱可塑性重合体組成物を得ることができる。パラフィン系オイル(V)の引火点は、250~350℃の範囲内であることがより好ましい。なお、本明細書でいうパラフィン系オイル(V)の引火点は、JIS K-2265に準拠して測定した値である。

【0071】

本発明の熱可塑性重合体組成物は、パラフィン系オイル(V)を配合すること

により、非粘着性、柔軟性および溶融成形性をさらに向上させることができる場合があるが、上記した芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (IV) と併用することにより、パラフィン系オイル (V) の移行がない、柔軟性が非常に優れた組成物とすることができる。

【0072】

パラフィン系オイル (V) の含有量は、(メタ) アクリル酸アルキルエステル系重合体 (I) とブロック共重合体 (II) の合計 100 重量部に対して 1 ~ 100 重量部であることが好ましく、1 ~ 750 重量部の範囲内であることがより好ましく、1 ~ 500 重量部の範囲内であることがさらに好ましい。

【0073】

本発明の熱可塑性重合体組成物は、所望により、上記した熱可塑性ポリウレタン (III)、芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (IV) およびパラフィン系オイル (V) を含有していてもよい。その場合、熱可塑性ポリウレタン (III) の重量を W_c 、芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (IV) の重量を W_d 、パラフィン系オイル (V) の重量を W_e とするとき、(メタ) アクリル酸アルキルエステル系重合体 (I) の重量 W_a 、ブロック共重合体 (II) の重量 W_b も含めて、以下の関係式 (4) ~ (7) を満足するような割合で使用するものが好ましい。

$$5/100 \leq W_b/W_d \leq 200/100 \quad (4)$$

$$10/100 \leq W_e/W_d \leq 300/100 \quad (5)$$

$$5/100 \leq W_c/W_d \leq 300/100 \quad (6)$$

$$1/100 \leq W_a/(W_b+W_c+W_d+W_e) \leq 20/100 \quad (7)$$

【0074】

(メタ) アクリル酸アルキルエステル系重合体 (I)、ブロック共重合体 (II)、熱可塑性ポリウレタン (III)、パラフィン系オイル (V) と芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (IV) の重量比は、

$2/100 \leq W_a/(W_b+W_c+W_d+W_e) \leq 18/100$ の範囲内であることが好ましく、

$3/100 \leq W_a/(W_b+W_c+W_d+W_e) \leq 16/100$ の範囲内で

あることがより好ましい。

【0075】

また、本発明の熱可塑性重合体組成物は、本発明の効果を損なわない範囲内で必要に応じて、熱硬化型のポリウレタン樹脂；ポリアミド樹脂；ポリエステル樹脂；ポリ塩化ビニル樹脂；ポリ塩化ビニリデン樹脂；ポリカーボネート樹脂；アクリル樹脂；ポリオキシメチレン樹脂；エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物；芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物の共重合体；芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物およびオレフィン化合物の共重合体、スチレン系重合体、オレフィン系重合体等の樹脂を含有していてもよい。

【0076】

さらに、本発明の熱可塑性重合体組成物は、必要に応じ、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カドミウム、ステアリン酸鉛等の金属石けん；二塩基性硫酸塩、二塩基性ステアリン酸鉛、水酸化カルシウム、ケイ酸カルシウム等の無機安定剤；滑剤、顔料、耐衝撃改良剤、加工助剤、結晶核剤、補強剤、着色剤、難燃剤、耐候性改良剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐加水分解性向上剤、防かび剤、抗菌剤、光安定剤、耐電防止剤、シリコンオイル、ブロッキング防止剤、離型剤、発泡剤、香料などの各種添加剤；ガラス繊維、ポリエステル繊維等の各種繊維；タルク、シリカ、木粉等の充填剤；各種カップリング剤などの任意成分を必要に応じて配合することができる。

【0077】

本発明の熱可塑性重合体組成物は、上記した構成成分を均一に混合し得る方法であればいずれの方法で製造してもよいが、熔融混練法が簡便であり好ましい。

本発明の熱可塑性重合体組成物は、例えば、各構成成分を、単軸押出機、二軸押出機、ニーダー、ミキシングロール、バンバリーミキサーなどの熔融混練装置を用いて、通常、120～220℃の温度で約30秒～5分間程度熔融混練することによって製造することができる。

【0078】

熔融混練に際し、各構成成分の配合順序には特に制限はなく、(メタ)アクリル酸アルキルエステル系重合体(I)およびブロック共重合体(II)〔あるいは

上記のブロック共重合体組成物〕を同時に熔融混練装置に供給して混練してもよいし、ブロック共重合体 (II) 〔あるいは上記のブロック共重合体組成物〕を熔融混練によって製造しているところに (メタ) アクリル酸アルキルエステル系重合体 (I) を添加し、熔融混練してもよい。

また、上記のブロック共重合体 (II) 〔あるいは上記のブロック共重合体組成物〕の製造を、(メタ) アクリル酸アルキルエステル系重合体 (I) の存在下に行なうことにより、本発明の熱可塑性重合体組成物を製造することも可能である。

【0079】

熱可塑性ポリウレタン (III)、芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (IV)、パラフィン系オイル (V)、さらには上記の任意成分は、(メタ) アクリル酸アルキルエステル系重合体 (I) およびブロック共重合体 (II) 〔あるいは上記のブロック共重合体組成物〕を含有する組成物の調整時、または調整後のいずれの段階で配合してもよい。(メタ) アクリル酸アルキルエステル系重合体 (I) およびブロック共重合体 (II) を含有する組成物の調整時に配合する場合、熱可塑性ポリウレタン (III)、芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体 (IV)、パラフィン系オイル (V)、あるいは上記の任意成分は、(メタ) アクリル酸アルキルエステル系重合体 (I) およびブロック共重合体 (II) 〔あるいは上記のブロック共重合体組成物〕とは別個に熔融混練装置に供給して混練してもよいし、(メタ) アクリル酸アルキルエステル系重合体 (I) およびブロック共重合体 (II) 〔あるいは上記のブロック共重合体組成物〕の少なくとも 1 種に含有させた上で熔融混練装置に供給して混練してもよいが、ブロック共重合体 (II) 〔あるいは上記のブロック共重合体組成物〕に含有させた上で熔融混練装置に供給して混練することが好ましい。

【0080】

熔融混練によって調製された熔融状態の組成物は、そのまま成形に使用してもよいし、一旦ペレット状にした上で、成形に使用することもできる。

【0081】

本発明の熱可塑性重合体組成物は、熔融成形、加熱加工が可能であり、押出成

形、射出成形、プレス成形、ブロー成形、カレンダー成形、流延成形などの任意の成形方法によって種々の成形品を円滑に製造することができる。本発明の熱可塑性重合体組成物は、非粘着性で、取扱い性および溶融成形性（溶融吐出安定性）に優れているために、円滑に、且つ著しく高生産性で、例えば、押出機の種類や能力（吐出量）、生産条件、運転時間（連続運転性）などがより広い範囲で使用できる。さらに、本発明の熱可塑性重合体組成物を使用すると、非粘着性、柔軟性、力学的性能などの各種の特性に優れた成形品を得ることができる。

【0082】

本発明の熱可塑性重合体組成物からなる成形品は、フィルム状、シート状、チューブ状、三次元形状等の任意の形状の物品を包含する。該成形品は、自動車部品、家電部品、コンピュータ部品、機械部品、パッキン、ガスケット、ホースなどの広範な各種用途に供することができる。

【0083】

さらに、本発明の熱可塑性重合体組成物は溶融接着性に極めて優れていて、各種の他の材料（例えば、合成樹脂、ゴム、金属、木材、セラミック、紙、布帛など）と溶融下に強固に接着することができるので、他の材料との複合成形体（積層構造体、複合構造体など）の製造に特に有効に使用することができる。本発明の熱可塑性重合体組成物を溶融接着させる他の材料の種類は特に制限されないが、本発明の熱可塑性重合体組成物は、特に極性を有する材料に対する溶融接着性に優れている。

【0084】

上記した他の材料の具体例としては、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリエーテル、ポリスルホン、アクリロニトリル／スチレン共重合体（AS樹脂）、スチレン／無水マレイン酸共重合体（SMA樹脂）、ゴム強化ポリスチレン（HIPS樹脂）、アクリロニトリル／ブタジエンスチレン共重合体（ABS樹脂）、メタクリル酸メチル／スチレン共重合体（MS樹脂）、メタクリル酸メチル／ブタジエン／スチレン共重合体（MBS樹脂）、アクリロニトリル／スチレン／ブタジエン系共重合体、塩化ビニル系重合体、塩化ビニ

リデン系重合体、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、ポリフッ化ビニリデンフェノール樹脂、エポキシ樹脂などの各種の合成樹脂；イソプレンゴム、ブタジエンゴム、ブタジエンスチレンゴム、ブタジエン－アクリロニトリルゴム、クロロプレンゴム、ブチルゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、アクリロニトリルゴムなどの各種の合成ゴム；鉄、アルミニウム、銅などの金属やステンレス、ブリキ、トタンなどの各種合金などを挙げることができる。

【0085】

本発明の熱可塑性重合体組成物を使用してなる複合成形体では、層の数、各層の厚さ、形状、構造なども特に制限されず、複合成形体の用途などに応じて決めることができる。何ら限定されるものではないが、複合成形体としては、例えば、本発明の熱可塑性重合体組成物の1つの層と他の材料の1つの層を有する複合成形体（積層構造体）、他の材料を挟んでその両側に本発明の熱可塑性重合体組成物の層を有する複合成形体（積層構造体）、2つの他の材料の層の間に本発明の熱可塑性重合体組成物の層を有する複合成形体（積層構造体）、本発明の熱可塑性重合体組成物の層を少なくとも1層有し且つ同じか又は異なる他の材料の層を2層以上有する複合成形体（積層構造体）などを挙げることができる。そして、複合成形体が他の材料からなる層を2つ以上有する場合は、それぞれの層を構成する他の材料は同じであっても、または異なってもよい。また、複合成形体が本発明の熱可塑性重合体組成物よりなる層を2つ以上有する場合は、それぞれの層を構成する熱可塑性重合体組成物は同じであってもよいし、異なってもよい。

【0086】

本発明の熱可塑性重合体組成物と他の材料からなる複合成形体の製法は特に制限されず、溶融接着により複合成形体を製造する方法であればいずれの方法を採用して行ってもよい。そのうちでも、複合成形体の製造に当たっては、例えばインサート射出成形法、二色射出成形法、コアバック射出成形法、サンドイッチ射出成形法、インジェクションプレス成形法などの射出成形方法；Tダイラミネート成形法、共押出成形法、押出被覆法などの押出成形法；ブロー成形法；カレンダー成形法；プレス成形法、溶融注型法などの溶融を伴う成形法を採用すること

ができる。

【0087】

前記した成形法のうち、インサート射出成形法による場合は、予め所定の形状および寸法に形成しておいた他の材料を金型内にインサートしておき、そこに本発明の熱可塑性重合体組成物を射出成形して本発明の熱可塑性重合体組成物よりなる部材と他の材料よりなる部材を有する複合成形体を製造する方法が一般に採用される。この場合に、金型内にインサートしておく他の材料の形成方法は特に制限されない。インサートしておく他の材料が合成樹脂やゴム製品である場合は、例えば、射出成形、押出成形とその所定の寸法への切断、プレス成形、注型などのいずれの方法で製造したものであってもよい。また、インサートしておく他の材料が金属材料である場合は、例えば、金属製品を製造する従来汎用の方法（鋳造、圧延、切断、工作加工、研削加工など）によって所定の形状および寸法に予め形成しておけばよい。

【0088】

また、上記した二色射出成形法によって複合成形体を製造する場合は、二台以上の射出装置を用いて、金型内に他の材料を射出成形した後に、金型の回転や移動などによって金型キャビティを交換し、最初の射出成形によって形成した他の材料からなる成形品と第2の金型壁との間に形成された空隙部に本発明の熱可塑性重合体組成物を射出成形して複合成形体を製造する方法が一般に採用される。上記したコアバック射出成形法による場合は、1台の射出成形機と1個の金型を用いて、金型内に他の材料を最初に射出成形して成形品を形成した後、その金型のキャビティを拡大させ、そこに本発明の熱可塑性重合体組成物を射出成形して複合成形体を製造する方法が一般に採用される。

また、前記した射出成形方法において、材料の射出順序を逆にして、金型に最初に本発明の熱可塑性重合体組成物を射出して第1の成形品をつくり、次いで他の材料（熱可塑性樹脂など）を射出成形して複合成形体を製造してもよい。

【0089】

上記した押出成形によって本発明の熱可塑性重合体組成物の層と他の熱可塑性材料の層を有する複合成形体を製造する場合は、内側と外側、上側と下側、左側

と右側とに 2 層以上に分割された金型（押出ダイ部など）を通して、本発明の熱可塑性重合体組成物と他の材料（熱可塑性樹脂等）を 2 層以上に同時に溶融押出して接合させる方法などが採用できる。また、他の材料が熱可塑性でない場合は、他の材料の上や周囲に、本発明の熱可塑性重合体組成物を溶融下に押出被覆することによって複合成形体を製造することができる。さらに、例えば、カレンダー成形を行う場合は、溶融可塑化状態にあるかまたは固形状態にある他の材料上に、本発明の熱可塑性重合体組成物を溶融下にカレンダー加工して被覆積層させることにより目的とする複合成形体を製造することができる。また、例えば、プレス成形による場合は、他の材料の配置下に本発明の熱可塑性重合体組成物を用いて溶融プレスを行うことによって複合成形体を製造することができる。

【0090】

本発明の熱可塑性重合体組成物と他の材料からなる複合成形体は、各種工業製品や部品として使用することができる。その具体例としては、インストルメントパネル、センターパネル、センターコンソールボックス、ドアトリム、ピラー、アシストグリップなどの自動車や車両用の各種内装部材；モール等の自動車外装部品；電動工具グリップ、冷蔵庫戸当たり、カメラグリップ、掃除機のバンパー、リモコンスイッチやツマミ、OA機器の各種キートップなどの家電部品；水中メガネ、水中カメラカバーなどの水中使用製品；各種カバー部品；密閉性、防水性、防音性、防振性を目的する各種パッキン付き工業部品；ラック&ピニオンブーツ、サスペンションブーツ、等速ジョイントブーツなどの自動車機能部品；カールコード電線被覆、ベルト、ホース、チューブ、消音ギアなどの電気・電子部品；スポーツ用品；ドア、窓枠材などの建築用資材；各種継手；バルブ部品；医療用ギプス等々の各種製品を挙げることができる。そして、本発明の熱可塑性重合体組成物からなる層が複合成形体の少なくとも 1 つの表面に現れている製品においては、該熱可塑性重合体組成物が弾力性で且つ柔軟性を有することにより、接触したときの柔らかい良好な感触を示し、しかも衝撃吸収性（クッション性）を有し、耐衝撃性にも優れているので、安全面でも優れたものとなる。

【0091】

また、本発明の熱可塑性重合体組成物は、発泡体を製造する上で非常に有利な

熔融特性を有していることが見出された。本発明の熱可塑性重合体組成物を使用すると、発泡構造を有する各種成形体や発泡構造を有する部材を有する複合成形体を簡便かつ効率的に製造することができる。以下、本明細書では、複合成形体における発泡構造を有する部材も含めて発泡体と称する。

【0092】

本発明の熱可塑性重合体組成物を使用して発泡体を製造するに当たり、発泡剤としては、熱分解型発泡剤（化学発泡剤）および物理的発泡剤（二酸化炭素、窒素、アルゴン等の不活性ガスまたは不活性気体よりなる発泡剤）のいずれもが使用可能であるが、熱分解型発泡剤が好ましく用いられる。

【0093】

本発明で用い得る熱分解型発泡剤としては、例えば、アゾジカルボンアミド、4, 4'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）、p-トルエンスルホニルヒドラジド、アゾビスイソブチロジニトリル、アゾジアミノベンゼン、アゾヘキサヒドロベンゾジニトリル、バリウムアゾジカルボキシレート、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N, N'-ジニトロソ-N, N'-ジメチルテレフタルアミド、t-ブチルアミノニトリル、p-トルエンスルホニルアセトンヒドラゾンなどの有機系熱分解型発泡剤；重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウムなどの無機系熱分解型発泡剤などを挙げることができ、これらのうち1種または2種以上を使用することができる。このうちでも、本発明では、アゾジカルボンアミドの発泡剤が、ブロック共重合体（II）および数平均分子量が100,000以上である（メタ）アクリル酸アルキルエステル系重合体（I）からなる熱可塑性重合体組成物の熔融温度以上の分解温度を有していて、取扱い性に優れており、ガス発生量が多く、しかもその分解挙動が熱可塑性重合体組成物の熔融成形に適しているなどの点から好ましく用いられる。また、上記の熱分解型発泡剤のうちで、例えば、アゾジカルボンアミド、4, 4'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）、p-トルエンスルホニルヒドラジド、重炭酸ナトリウムなどはポリウレタン成分の分子量低下を引き起こす作用があり、一方、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミンなどはポリウレタン成分の架橋を促進する作用を有する。そのため、ポリウレタン成分の分子量低下を引き起こす発

泡剤と、架橋を促進する発泡剤を併用した場合には、ポリウレタン成分に適度な架橋をもたらし、熔融粘度の低下の抑制が可能となり、機械的特性、物理的特性、化学的特性に優れ、発泡状態の良好な発泡体を形成させることができる。

【0094】

熱分解型発泡剤の添加量は、目的とする発泡体の発泡倍率（比重）、用途、発泡剤のガス発生量などに応じて調節が可能であるが、一般に、ブロック共重合体（II）および（メタ）アクリル酸アルキルエステル系重合体（I）の合計重量100重量部に対して、0.05～10重量部程度であることが好ましく、0.1～5重量部程度であることがより好ましく、0.3～3重量部であることがさらに好ましい。

【0095】

また、上記した熱分解型発泡剤を用いて発泡体を製造するに当たって、発泡を円滑に行わせて、より均一で微細な気泡を有する発泡体を得るために、発泡助剤を併用してもよい。その場合の発泡助剤としては、それぞれの熱分解型発泡剤に対して従来から用いられている発泡助剤を使用することができる。例えば、アゾ系発泡剤、重炭酸ナトリウム、ヒドラジン系発泡剤に対してはカルボン酸金属、炭酸カルシウムなどの金属炭酸塩、シリカ、アルミナなど金属酸化物、タルクなどの鉱物などの発泡助剤を使用することができ、また例えばN，N'－ジニトロソペンタメチレンテトラミンに対しては尿素系化合物や有機酸などの発泡助剤を使用することができる。

【0096】

発泡助剤を使用する場合は、その使用量を製造を目的とする発泡体の発泡倍率（比重）、用途、発泡剤のガス発生量などに応じて適宜調節することができるが、通常、ブロック共重合体（II）および（メタ）アクリル酸アルキルエステル系重合体（I）の合計重量100重量部に対して、0.005～10重量部であることが好ましく、0.01～5重量部であることがより好ましく、0.1～2重量部であることが更に好ましい。また、熱分解型発泡剤に対する使用割合としては、熱分解型発泡剤1重量部に対して、発泡助剤を0.1～1重量部とすることが好ましい。

【0097】

さらに、上記した熱分解型発泡剤を用いて発泡体を製造するに当たって、他の添加剤、例えば、均一で微細な気泡を形成するための気泡調節剤（無機微粉末など）、充填剤、補強材、顔料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、帯電防止剤、加水分解防止剤、滑剤、難燃剤などの添加剤の1種または2種以上を使用することもできる。

【0098】

上記した発泡剤および必要に応じて使用される発泡助剤や他の添加剤は、予め本発明の熱可塑性重合体組成物に含有させておくことが好ましい。

発泡剤および必要に応じて使用される発泡助剤や他の添加剤を含有する本発明の熱可塑性重合体組成物を調製するに当たっては、その調製方法は特に制限されないが、例えば、ブロック共重合体（II）、（メタ）アクリル酸アルキルエステル系重合体（I）、並びに熱分解型発泡剤、さらに必要に応じて、発泡助剤やその他の成分を、樹脂材料の混合に通常用いられているような縦型、または水平型の混合機を用いて所定の割合で予備混合した後、一軸または二軸の押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサーなどを用いて、回分式または連続式で加熱下に熔融混練することにより製造することができる。

【0099】

本発明の熱可塑性重合体組成物は熱可塑性であり、使用するブロック共重合体（II）、並びに（メタ）アクリル酸アルキルエステル系重合体（I）の種類、あるいはこれらの配合割合などにもよるが、一般に約150～250℃の温度に加熱することにより熔融する。そして、本発明の熱可塑性重合体組成物は発泡に適した熔融特性を示す。そのため、本発明の熱可塑性重合体組成物を用いて熔融発泡成形を行うと、大きさが揃った微細な気泡が全体に斑なく分布していて、しかも機械的特性、物理的特性、外観などに優れる発泡体を円滑に製造することができる。

【0100】

本発明の熱可塑性重合体組成物を使用して発泡体を製造する方法としては、
①本発明の熱可塑性重合体組成物を使用してフィルム、シート、繊維、チューブ

- などの各種成形体（未発泡）を製造し、次いで、発泡させる方法、
- ②本発明の熱可塑性重合体組成物を使用して成形と発泡を同時に行い、フィルム、シート、繊維、チューブなどの各種成形体を製造する方法、
- ③①で得られた未発泡の各種成形体を二次加工すると同時に発泡させる方法
- ④本発明の熱可塑性重合体組成物からなる部材（未発泡）と他の材料からなる部材を有する複合成形体を製造し、次いで、発泡させる方法、
- ⑤本発明の熱可塑性重合体組成物を使用して他の材料から部材と複合化された複合成形体を製造する際に、他の材料との複合化と発泡を同時に行う方法、
- などの方法が挙げられる。

【0101】

本発明の熱可塑性重合体組成物を使用して各種成形体を製造する方法としては、前記した溶融成形、加熱加工が可能であり、押出成形、射出成形、プレス成形、ブロー成形、カレンダー成形、流延成形などの任意の成形方法が利用可能である。

また、本発明の熱可塑性重合体組成物を使用して複合成形体を製造する方法としては、前記したインサート射出成形法、二色射出成形法、コアバック射出成形法、サンドイッチ射出成形法、インジェクションプレス成形法などの射出成形方法；Tダイラミネート成形法、共押出成形法、押出被覆法などの押出成形法；ブロー成形法；カレンダー成形法；プレス成形法、溶融注型法などの溶融を伴う成形法を採用することができる

【0102】

本発明の熱可塑性重合体組成物からなる発泡体を製造する場合、こうした成形法の中でも、溶融押出発泡成形を採用すると、有機溶剤やフロンガスなどのような環境汚染物質を使用することなく、良好な作業性で、生産性よく発泡体を製造することができるので好ましい。

【0103】

本発明の熱可塑性重合体組成物を使用して成形、加工と同時に発泡を行わせる場合には、成形、加工の少なくともある段階で熱分解型発泡剤の分解温度以上の温度を採用して、成形、加工を行えばよい。そして、熱分解型発泡剤の種類や併

用する発泡助剤の種類などによってその温度は異なるが、上記したような熱分解型発泡剤は一般に約 1 0 0 ~ 2 5 0 ℃ の範囲で分解するので、熱分解型発泡剤を分解させて発泡体を製造するには、使用する熱分解型発泡剤や発泡助剤の種類などに応じて、1 0 0 ~ 2 5 0 ℃ またはそれ以上の温度を採用して加熱発泡させるとよい。

【 0 1 0 4 】

上記のようにして得られる発泡体は、そのまま使用してもよいし、他の材料と複合化して使用することもできる。他の材料としては、天然繊維、合成繊維、半合成繊維、無機繊維などからなる織布、編布、不織布などの布帛類；紙；プラスチックやゴムからなるフィルム、シート、板、その他の形状物；金属からなる箔、シート、板、その他の形状物；木材；セラミックなどを挙げることができる。発泡体と他の材料の複合化に当たっては、溶融接着、加熱圧着、接着剤による接着などの任意の方法を使用することができる。

【 0 1 0 5 】

本発明の熱可塑性重合体組成物からなる発泡体は、人工皮革、壁材や床材などの建築材、椅子などの家具類や車両のシート、車両などの内装材、履物、鞆類、袋物、衣類、衣料雑貨、手袋、クッション材、断熱材、緩衝材、軽量ベルトなどとして、広範囲な用途に有効に使用することができる。

【 0 1 0 6 】

そのようなものの中でも、本発明の熱可塑性重合体組成物からなる発泡体は、繊維質基材と複合化したものが特に有用である。また、本発明の熱可塑性重合体組成物からなる発泡体は、繊維質基材と複合化し、さらに、更に発泡体の上に熱可塑性エラストマーよりなる無孔質層を形成した積層体として使用してもよい。この積層体は、繊維質基材の強靱性、発泡体の柔軟性や適度な弾力性、無孔質層のしなやかな風合や触感などの、3 層の性質が複合的に発揮されて、天然皮革に極めて近似した良好な風合、外観、触感など有しているので、合成皮革または人工皮革として有用である。

【 0 1 0 7 】

以下に、繊維質基材、発泡体および無孔質層を有する積層体（以下、これを「

3層構造積層体」と称することがある)について説明する。

繊維質基材は、適度な厚みと充実感を有し、且つ柔軟な風合を有するシート状の繊維質基材であればいずれも使用でき、従来から皮革様の積層体の製造に用いられている各種の繊維質基材を使用することができる。限定されるものではないが、繊維質基材としては、例えば極細繊維またはその束状繊維、特殊多孔質繊維、通常の合成繊維、半合成繊維、天然繊維、無機繊維などを用いて形成された絡合不織シートや編織物シートなどの繊維質シート；前記した繊維質シートにポリウレタンなどのような高分子材料を含有させた繊維質シート；前記したいずれかの繊維質シートの表面にさらに高分子材料の多孔質被覆層を形成した繊維質シートなどを使用することができる。

【0108】

上記したうちでも、繊維質基材としては、極細繊維または極細繊維束を用いて形成されている繊維質シートが好ましく用いられ、その場合に得られる3層構造積層体の風合などの点から、極細繊維の単繊維繊度が0.5デニール以下であることが好ましく、0.1デニール以下であることがより好ましい。また、繊維質基材を極細繊維束から形成する場合は、極細繊維束のトータルデニールが0.5～10デニールであることが、得られる積層体の風合などの点から好ましい。また、繊維質基材を構成する極細繊維は、ポリエステル系繊維および／またはナイロン系繊維から形成されていることが、得られる積層体の強度、感触、コストなどの点から好ましい。

【0109】

特に、繊維質基材として、上記したような極細繊維束の不織布から形成されていて、且つ不織布中に高分子材料を含有させてある繊維質シートを使用すると、天然皮革に一層近似した良好な風合や触感などを有する積層体を得ることができるので好ましい。その場合に不織布中に含有させる高分子材料としては、ポリウレタン系重合体、ポリアミド系重合体、塩化ビニル系重合体、ポリビニルブチラール系重合体、アクリル系重合体、ポリアミノ酸系重合体、シリコン系重合体などを挙げることができ、これらの重合体は単独で使用しても、または2種以上を併用してもよい。そのうちでも、ポリウレタン系重合体を含有させた繊維質シー

トを繊維質基材として用いると、繊維質基材上に積層する発泡体（すなわち本発明の熱可塑性重合体組成物から形成された発泡体）との親和性が高く、繊維質基材と発泡体との間の接着が強固になるので、特に好ましい。そして、高分子材料を含浸させた繊維質シートからなる繊維質基材を用いる割合は、該繊維質基材における高分子材料の含有量は、高分子材料を含浸させる前の繊維質シートの重量に基づいて、約10～70重量%程度であることが好ましい。

【0110】

また、繊維質基材と発泡体との接着を向上させるために、繊維質基材の表面に、発泡体と親和性の高い重合体を含む表面処理剤の被覆層を形成しておいてもよく、その場合の被覆層の厚さは5 μ m以下とすることが好ましい。

【0111】

繊維質基材の厚さは、得られる積層構造体の用途などに応じて決めることができるが、繊維質基材上に積層される発泡体、さらには無孔質層の厚さとのバランスの点から、繊維質基材の厚さが0.3mm～3mm程度であることが好ましく、0.5mm～2mm程度であることがより好ましい。

【0112】

また、柔軟な風合を有し、且つ適度な反発性および腰感のある積層体を得るためには、繊維質基材の見掛け比重が0.25～0.5 g/cm³であることが好ましく、0.3～0.35 g/cm³であることがより好ましい。繊維質基材の見掛け比重が大きすぎるとゴム様の風合となり易く、一方、繊維質基材の見掛け比重が小さ過ぎると反発性および腰のない風合となり、やはり天然皮革に近似した風合が得られにくくなる。

【0113】

繊維質基材上に設けられる発泡体の厚さは、用途などに応じて選択することができるが、一般的には、50～800 μ m程度であることが好ましく、50～600 μ m程度であることがより好ましい。また、発泡体の発泡倍率〔（発泡させる前の熱可塑性重合体組成物の比重）÷（発泡体の見掛け比重）〕は約1.5～4倍であることが好ましい。発泡体の発泡倍率が、前記した範囲内であると、柔軟性および適度な弾力性があり、積層体を引っ張ったり、折り曲げたりしたとき

に表面に低品位の皺や凹凸模様などが生じず、高級感のある皮革様の積層体となり、しかも繊維質基材と発泡体との接合強度が大きくなり、層間剥離などが生じない。

【0114】

また、発泡体上に設けられる無孔質層を形成する熱可塑性エラストマーとしては、柔軟性、弾力性、耐摩耗性、機械的強度、耐候性、耐加水分解性などに優れていて、且つ発泡体と親和性のある熱可塑性エラストマーであればいずれも使用できる。無孔質層を形成する熱可塑性エラストマーとしては、例えば、熱可塑性ポリウレタン；ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどの結晶性の芳香族ポリエステルをハードセグメントとし、ガラス転移温度の低い脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリカーボネート、脂肪族ポリエステルポリカーボネートなどをソフトセグメントとするポリエステルエラストマー；6-ナイロン、6, 6-ナイロン、12-ナイロンなどのポリアミドをハードセグメントとし、脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリエステルエーテルなどをソフトセグメントとするポリアミドエラストマー；スチレン系重合体をハードセグメントとし、ポリイソプレン、ポリブタジエン、水素添加ポリイソプレン、水素添加ポリブタジエンなどをソフトセグメントとするスチレン系エラストマー；シリコーン系エラストマー；塩素化ポリマー系エラストマー；ポリプロピレンをハードセグメントとしエチレンプロピレングムや部分架橋エチレンプロピレングムなどをソフトセグメントとするポリオレフィン系エラストマー；フッ素系樹脂をハードセグメントとしフッ素系ゴムをソフトセグメントとするフッ素系重合体エラストマー；1, 2-ブタジエン系重合体エラストマー；ウレタン／塩ビ系エラストマー；エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-アクリル酸-アクリル酸ナトリウム三元共重合体などのエチレン系共重合体などを挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いて無孔質層を形成することができる。

【0115】

無孔質層は、上記した熱可塑性エラストマーのうちでも、熱可塑性ポリウレタ

ンまたは熱可塑性ポリウレタンと他の熱可塑性エラストマーとの混合物から成形されていることが好ましい。その場合、発泡体と無孔質層との間の接着強度が大きくなって両層間の剥離などが生じなくなり、物性に極めて優れる積層体を得ることができる。無孔質層を熱可塑性ポリウレタンまたは熱可塑性ポリウレタンと他の熱可塑性エラストマーとの混合物から成形するに当たっては、無孔質層を形成する熱可塑性ポリウレタンとして、種々の熱可塑性ポリウレタンを使用することができる。一般的には、無孔質層を構成する熱可塑性ポリウレタンとして、積層体を構成する発泡体に比べて多少硬度の高いものを使用すると、積層体の耐摩耗性を一層向上させることができる。

【0116】

また、無孔質層の厚さは、無孔質層を形成する熱可塑性エラストマーの種類、積層体の用途などによって調節し得るが、皮革様の風合を積層体に付与し、しかも表面強度、発泡体との接着強度、屈曲に対する耐久性などを付与できる点から、無孔質層の厚さが10～200 μ m程度であることが好ましく、30～100 μ m程度であることがより好ましい。無孔質層が薄すぎると、得られる積層体の表面の耐摩耗性が低下し易くなる。一方、無孔質層が厚すぎると、積層体の屈曲性が低下し、ゴム様の劣った風合となり、皮革様の風合が失われる傾向がある。無孔質層は、気泡を含有していないことが必要である。気泡があると、積層体表面の耐摩耗性、強度、平滑性が低下し、色斑などを発生しやすくなる。

【0117】

さらに、無孔質層の表面には、エンボス模様、シボ模様などの凹凸加工および／または鏡面加工などを施しておいてもよい。そして、無孔質層の表面に凹凸加工を施した場合には、天然皮革に一層近似したエンボス模様やシボ模様などを積層体表面に出現させることができる。一方、無孔質層の表面に鏡面加工を施した場合には、エナメル調の光沢のある表面が積層体に付与される。また、本発明の積層体では、無孔質層の表面に凹凸加工および鏡面加工の両方を施してもよく、その場合には光沢のあるエナメル調の表面に更に凹凸模様が施された状態になる。

【0118】

積層体の製造方法は特に制限されず、繊維質基材／発泡体／無孔質層からなる積層構造体を、それらの層間の剥離などを生じることなく円滑に製造し得る方法であれば、いずれの方法で製造してもよい。例えば、(1) 本発明の熱可塑性重合体組成物を用いて、熔融押出発泡成形し、T-ダイから熔融発泡状態で膜状に押し出して、流動性を有している内に繊維質基材の表面に発泡体を積層する方法によって繊維質基材および発泡体からなる積層体を製造する工程；並びに、(2) 上記した積層体を製造した後に、発泡体の上に熱可塑性エラストマーを熔融押出成形し、T-ダイから熔融状態で膜状に押し出して、流動性を有する内に積層させる方法によって繊維質基材／発泡体／無孔質層からなる積層体を製造する工程を有する方法によって製造すると、層間剥離がなく、しかもそれぞれの層の特性を十分に活用した高品位の積層体を、有機溶剤やフロンガスなどのような有害成分を使用することなく、生産性よく、円滑に製造することができるので好ましい。

そして、積層体を製造する際の上記(1)の工程では、熔融押出発泡時の発泡温度などの成形条件は、発泡体の製造について前記で説明したのと同様の条件を採用して行うことができる。

【0119】

また、上記(2)の熱可塑性エラストマーの積層工程を行うに当たっては、例えば、(i) 繊維質基材と発泡体とからなる積層体の発泡体上に、熱可塑性エラストマーを直接熔融押出して積層し、その積層体をロールおよびそれと対向するバックロールとの間を通して押圧する方法；(ii) 熱可塑性エラストマーをロール上に熔融押出した後、そのロールとそれと対向するバックロールとの間に、繊維質基材と発泡体とからなる積層体を供給し、前記積層体の発泡体上に熱可塑性エラストマー層を転写積層して押圧する方法；(iii) 繊維質基材と発泡体とからなる積層体における発泡体層側にロールを配置しておき、その発泡体とロールとの間に熱可塑性エラストマーを直接熔融押出し、さらに繊維質基材と発泡体からなる積層体の背面側（繊維質基材側）にバックロールを配置しておいて、押圧しながら積層させる方法などを採用することができる。そして、熱可塑性エラストマーが流動性を有している限り、上記(i)～(iii)のいずれの方法を採

用しても、目的の積層体を円滑に得ることができる。

【0120】

上記した積層体の無孔質層表面に、凹凸加工および／または鏡面加工を施す方法は特に制限されないが、例えば、(A) 上記 (i) ～ (iii) の熱可塑性エラストマーの積層工程のいずれかを行うに当たって、繊維質基材と発泡体からなる積層体の発泡体側に配置する上記のロール表面に、凹凸加工および／または鏡面加工を施しておいて、熱可塑性エラストマーからなる溶融状態にある無孔質層を発泡体上に押圧積層すると同時に該無孔質層の表面に凹凸加工および／または鏡面加工を行う方法；(B) 熱可塑性エラストマーからなる無孔質層を発泡体上に形成した後に、該無孔質層が未だ賦型が可能な可塑化状態にある間に、凹凸加工および／または鏡面加工用の上記ロールを用いて無孔質層表面に凹凸加工および／または鏡面加工を施す方法などにより行うことができる。そのうちでも、上記 (A) の方法が、工程数が少なくてすみ、生産性が高い点から好ましい。そして、上記 (A) の方法を採用する場合には、上記したロールおよびバックロールによってもたされる押圧力を、 $5 \sim 15 \text{ kg/cm}^2$ のゲージ圧としておくと、無孔質層表面への凹凸加工および／または鏡面加工を円滑に行うことができる。

【0121】

無孔質層の表面に凹凸加工および／または鏡面加工を行うに当たっては、例えば、凹凸加工および／または鏡面加工を施したロールを無孔質層の表面に直接当接させて無孔質層表面に凹凸模様および／または鏡面模様を形成する方法；凹凸加工および／または鏡面加工を施してある離型性の加工シートを無孔質層の表面に当接させ該加工シートの背部からロールなどによって押圧して無孔質層の表面に凹凸模様および／または鏡面模様を形成させる方法などを採用することができる。そして、離型性の加工シートを用いる後者の方法を採用した場合には、該加工シートを取り替えるだけで、無孔質層の表面に任意の凹凸模様および／または鏡面模様を形成することができ、便利である。

【0122】

そして、上記したいずれの方法による場合にも、無孔質層表面に凹凸模様および／または鏡面模様を形成するための表面加工ロールや離型性の加工シートを、

無孔質層がもはや流動しなくなってから無孔質層から剥離させるようにすることが好ましい。もし、無孔質層が未だ流動性を有しているうちに表面加工ロールや離型性の加工シートを無孔質層表面から剥離すると、無孔質層表面に形成された凹凸模様および／または鏡面模様が無孔質層の流動性によって崩れたり、消失したりして、鮮明な凹凸模様や、光沢に優れる鏡面模様が得られなくなる恐れがある。無孔質層表面に凹凸模様および／または鏡面模様を形成させるための表面加工ロールや離型性の加工シートの背部に配置する押圧ロールとして、内部に冷却液を循環するようにした形式のものを採用したり、該凹凸加工および／または鏡面加工を施す近辺に冷風を強制的に送って、表面加工ロールや離型性の加工シートが無孔質層から剥離する付近を積極的に冷却する方法などを採用すると、凹凸加工および／または鏡面加工された無孔質層が速やかに冷却されて、表面加工ロールや離型性の加工シートの剥離を早期に行うことができるので好ましい。

【0123】

発泡体上に無孔質層を形成する際のロールおよび／または無孔質層の表面に凹凸加工および／または鏡面加工を行う際のロールとしては、無孔質層に直接接触させて用いられるロールの場合は、一般に、金属製のロールが好ましく用いられる。また、無孔質層に直接接触させないで用いるバックロールや、上記した離型性の表面加工シートの背部に用いられるロールとしては、金属製ロール、弾性体ロールなどのいずれでもが使用可能であり、そのうちでも弾性体ロールを用いると押圧を安定して行うことができるので望ましい。

【0124】

かくして得られる積層体は、天然皮革の代替素材として、例えば、コート、レザー、スカートなどの衣類、靴やブーツなどの履物、バック、カメラケース、財布などのカバン類や袋物、ベルトなどの衣料関連品、バスケットボール、バレーボールなどのスポーツ分野などに有効に用いることができる。

【0125】

【実施例】

以下に、本発明を実施例などにより具体的に説明するが、本発明はそれにより何ら限定されない。以下の実施例および比較例において、各種物性の測定および

評価は次のようにして行った。

【0126】

(1) 熔融粘度

80℃で1時間減圧乾燥(10 Torr以下)したブロック共重合体(II)または熱可塑性重合体組成物の熔融粘度を、高化式フローテスター(島津製作所製;キャピラリーレオメーターCFT-500D)を使用して、200℃で5分間予熱処理した後に、荷重490.3N(50kgf)、ノズル寸法=直径1mm×長さ10mm、温度200℃の条件下で測定した。次いで、予熱処理時間を変更してその熔融粘度を数点測定し、予熱処理時間に対して熔融粘度をプロットしたグラフを作成し、そのグラフから予熱処理時間に対して熔融粘度の変化がほぼ無くなったときの熔融粘度を求め、それをブロック共重合体(II)または熱可塑性重合体組成物の熔融粘度とした。

【0127】

(2) 硬度

ブロック共重合体(II)または熱可塑性重合体組成物を射出成形(シリンダー温度:180~210℃、金型温度:30℃)して直径120mm、厚さ2mmの円板状試験片を成形し、それを2枚重ね合わせたものを用いて、JIS K 6301に準拠してショアー硬度Aを測定した。

【0128】

(3) 熔融成形性

熱可塑性重合体組成物をT-ダイ型単軸押出成形機(25mmφ、ダイ幅:350mm)から30℃の冷却ロール上に押し出し、約2.5m/分の巻き取り速度で巻き取ってシートを作製した。

約2.5m/分の巻き取り速度に追従して平滑なシートが得られるものを良好(○)とし、シートに破れ、凹凸模様、荒れなどが生じているものを不良(×)と評価した。

【0129】

(4) 耐ブロッキング性

熱可塑性重合体組成物から得られたシート(発泡体であるものも含む)を室温

で24時間放置した後、手で巻き返し、その時の抵抗を以下の基準により評価した。

◎：引張力を何ら要せずに、極めて簡単に巻き返しが可能。

○：円滑に巻き返しが可能。

△：かなりの引張力を要したが、巻き返しが可能。

×：膠着性が大きく、巻き返しが不可能。

【0130】

(5) 発泡体の見掛比重

JIS K 6767に準拠して、発泡体（フィルム）の見掛比重を測定した。

【0131】

(6) 発泡体の外観

発泡体（フィルム）の表面状態を目視により観察した。発泡体の表面に気泡の破れや気泡径の斑などに伴う凹凸模様や荒れなどが生じておらず、表面が薄いスキン層で覆われていて平滑なものを良好（○）とし、発泡体の表面に気泡の破れや気泡径の斑などに伴う凹凸模様や荒れなどが生じているものを不良（×）として評価した。

【0132】

実施例および比較例で使用した重合体および化合物に関する略号を以下に示す。

〔官能基含有ブロック共重合体〕

F-HVSIS：

ポリスチレンブロックーポリイソプレンブロックーポリスチレンブロック型の構造を有し、分子の片末端に水酸基を有するトリブロック共重合体の水素添加物〔数平均分子量：63,000、スチレン含有量：30%、ポリイソプレンブロックにおける水素添加率：90%、1分子当たりの平均水酸基数：0.8個、ポリイソプレンブロックにおける1,4-結合量：45モル%、1,2-結合および3,4-結合量の合計量：55モル%；特開平10-139963号公報の参考例3に記載された方法に準じ、スチレンおよびイソプレンを原料として製造した。〕

F-HVSI Sは、分子の片末端に水酸基を有するブロック共重合体 [HVSIS-OH [ポリスチレンブロック-ポリイソプレンブロック-ポリスチレンブロック型の構造を有するトリブロック共重合体の水素添加物、数平均分子量: 63,000、スチレン含有量: 30%、ポリイソプレンブロックにおける水素添加率: 90%、ポリイソプレンブロックにおける1,4-結合量: 45モル%、1,2-結合および3,4-結合量の合計量: 55モル%]]と分子内に水酸基を有しないブロック共重合体 [HVSIS [ポリスチレンブロック-ポリイソプレンブロック-ポリスチレンブロック型の構造を有するトリブロック共重合体の水素添加物、数平均分子量: 63,000、スチレン含有量: 30%、ポリイソプレンブロックにおける水素添加率: 90%、ポリイソプレンブロックにおける1,4-結合量: 45モル%、1,2-結合および3,4-結合量の合計量: 55モル%]]を含有する [HVSIS-OH/HVSIS = 8/2 (モル比)]。

【0133】

F-SEEPS:

ポリスチレンブロック-ポリ (イソプレン/ブタジエン) ブロック-ポリスチレンブロック型の構造を有し、分子の片末端に水酸基を有するトリブロック共重合体の水素添加物 [数平均分子量: 50,000、スチレン含有量: 30%、ポリ (イソプレン/ブタジエン) ブロックにおける水素添加率: 98%、イソプレンとブタジエンの比率: 50/50 (モル比)、1分子当たりの平均水酸基数: 0.9個、ポリ (イソプレン/ブタジエン) ブロックにおける1,2-結合および3,4-結合量の合計量: 8モル%; 特開平10-139963号公報の参考例1に記載された方法に準じ、スチレン、イソプレンおよびブタジエンを原料として製造した。]

F-SEEPSは、分子の片末端に水酸基を有するブロック共重合体 [SEEPS-OH [ポリスチレンブロック-ポリ (イソプレン/ブタジエン) ブロック-ポリスチレンブロック型の構造を有するトリブロック共重合体の水素添加物、数平均分子量: 50,000、スチレン含有量: 30%、ポリ (イソプレン/ブタジエン) ブロックにおける水素添加率: 98%、イソプレンとブタジエンの比

率: 50/50 (モル比)、ポリ (イソプレン/ブタジエン) ブロックにおける 1, 2-結合および 3, 4-結合量の合計量: 8 モル%]] と分子内に水酸基を有しないブロック共重合体 [SEEPS [ポリスチレンブロック-ポリ (イソプレン/ブタジエン) ブロック-ポリスチレンブロック型の構造を有するトリブロック共重合体の水素添加物、数平均分子量: 50,000、スチレン含有量: 30%、ポリ (イソプレン/ブタジエン) ブロックにおける水素添加率: 98%、イソプレンとブタジエンの比率: 50/50 (モル比)、ポリ (イソプレン/ブタジエン) ブロックにおける 1, 2-結合および 3, 4-結合量の合計量: 8 モル%]] を含有する [SEEPS-OH/SEEPS=9/1 (モル比)]。

【0134】

M-SEBS:

ポリスチレンブロック-ポリブタジエンブロック-ポリスチレンブロック型の構造を有するトリブロック共重合体の水素添加物の無水マレイン酸変性物 [旭化成 (株) 社製、「タフテック M1943」 (商品名); スチレン含有量: 20%、酸価: 10 mg CH₃ONa/g]。

【0135】

[高分子ポリオール]

POH-1: 3-メチル-1, 5-ペンタンジオールとアジピン酸を反応させて製造した、1分子当たりの水酸基数が 2.00 で、数平均分子量が 1,500 であるポリエステルジオール [(株) クラレ製、「クラレポリオール P-1500」 (商品名)]。

POH-2: 3-メチル-1, 5-ペンタンジオールとアジピン酸を反応させて製造した、1分子当たりの水酸基数が 2.00 で、数平均分子量が 3,500 であるポリエステルジオール [(株) クラレ製、「クラレポリオール P-3500」 (商品名)]。

POH-3: 1分子当たりの水酸基数が 2.00 で、数平均分子量が 1,000 であるポリテトラメチレングリコール [三菱化学 (株) 社製、「PTMG1000」 (商品名)]。

POH-4: 1分子当たりの水酸基数が 2.00 で、数平均分子量が 2,000

であるポリテトラメチレングリコール〔三菱化学（株）社製、「PTMG2000」（商品名）〕。

POH-5: 3-メチルー1, 5-ペンタンジオール、トリメチロールプロパンおよびアジピン酸を反応させて製造した、1分子当たりの水酸基数が3.00であるポリエステルポリオール（数平均分子量: 2,000）

〔鎖伸長剤〕

BD: 1, 4-ブタンジオール

MPD: 3-メチルー1, 5-ペンタンジオール

〔有機ジイソシアネート化合物〕

MDI: 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

〔ウレタン化反応触媒〕

CAT: ジブチルスズジアセテート

〔ウレタン化反応触媒失活剤〕

INACT: ジステアリルホスフェート

【0136】

〔（メタ）アクリル酸アルキルエステル系共重合体〕

PM: 数平均分子量が300,000であるメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルの共重合体（重量比: 前者/後者=75/25）〔三菱レイヨン（株）社製、「メタプレンプ530A」（商品名）〕。

〔熱可塑性ポリウレタン〕

TPU: ポリエステル系熱可塑性ポリウレタン〔（株）クラレ製、「クラミロンU8165」（商品名）〕

〔芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体〕

SEBS: ポリスチレンブロッカー-ポリブタジエンブロッカー-ポリスチレンブロッカー型の構造を有するトリブロック共重合体の水素添加物〔（株）クラレ製、「セプトン8006」（商品名）〕。

〔パラフィン系オイル〕

PL: パラフィン系オイル〔出光興産（株）製、「PW-380」（商品名）〕

。

〔熱分解型発泡剤〕

FAP: アゾジカルボンアミド系発泡剤〔永和化成工業(株)製、「ポリスレン EB-106」(商品名)〕。

【0137】

参考例 1 (ブロック共重合体 A の製造)

ウレタン化反応触媒 (CAT) を 15 ppm 含有する高分子ポリオール (POH-1)、鎖伸長剤 (MPD) および有機ジイソシアネート化合物 (MDI) を、POH-1:MPD:MDI のモル比が 1.0:3.5:4.5 (窒素原子含有率は 4.3 重量%) で、かつこれらの合計供給量が 90 g/分となるようにして同軸方向に回転する二軸スクリュウ型押出機 (30 mm ϕ 、L/D=36; 加熱ゾーンは前部、中央部、後部の 3 つの帯域に分けた) の加熱ゾーンの前部に連続供給して、260℃の連続熔融重合でポリウレタン形成反応を実施した。官能基含有ブロック共重合体 (F-HVSIS) を 110 g/分となるようにして上記の二軸スクリュウ型押出機の加熱ゾーンの中央部に連続供給し、上記のポリウレタン形成反応による反応混合物と反応させ、得られた熔融物をストランド状で水中に連続的に押し出し、次いでペレタイザーで切断し、ペレットを得た。得られたペレットを 80℃で 4 時間除湿乾燥することによりブロック共重合体組成物 A (PU-HVSIS Compound A) を得た。ブロック共重合体組成物 A (PU-HVSIS Compound A) の熔融粘度は、11,500 ポイズであった。

【0138】

ブロック共重合体組成物 A の一部を取り、ジメチルホルムアミドを用いて組成物中のポリウレタンを抽出除去した。次いでシクロヘキサンを用いて未反応の HVSIS-OH および HVSIS を抽出除去し、残留した固形物を乾燥することにより、ブロック共重合体 A を得た。¹H-NMR で分析した結果、ブロック共重合体 A は、ポリスチレンブロック-水素添加ポリイソプレンブロック-ポリスチレンブロック型の構造を有する重合体ブロック〔付加重合系ブロック (イ)〕とポリ (3-メチル-1,5-ペンタンジオールアジペート) 単位、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート単位および 3-メチル-1,5-ペンタンジオール単位から構成されるポリウレタンブロック〔ポリウレタンブロック (ロ)〕

〕からなるジブロック共重合体であることが分かった。なお、シクロヘキサンによる抽出物は、GPC分析の結果、ポリスチレンブロック-水素添加ポリイソプレネブロック-ポリスチレンブロック型の構造を有する重合体ブロック〔付加重合系ブロック（イ）〕を2個、ポリ（3-メチル-1, 5-ペンタンジオールアジペート）単位、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート単位および3-メチル-1, 5-ペンタンジオール単位から構成されるポリウレタンブロック〔ポリウレタンブロック（ロ）〕を1個有するトリブロック共重合体を含有していることが分かった。

ジメチルホルムアミドを用いて抽出されたポリウレタンおよびシクロヘキサンを用いて抽出された未反応のHVSIS-OH、HVSISおよびトリブロック共重合体の重量は、上記したジブロック共重合体を100重量部としたとき、ポリウレタンは163重量部、HVSIS-OHは0重量部、HVSISは48重量部であり、上記したトリブロック共重合体は124重量部であった。

上記したジブロック共重合体およびトリブロック共重合体における付加重合体系ブロック（イ）は、HVSISと同様の構造を有していた。

【0139】

参考例2（ブロック共重合体Bの製造）

ウレタン化反応触媒（CAT）を5ppm含有する高分子ポリオール（POH-3）、鎖伸長剤（MPD）および有機ジイソシアネート化合物（MDI）を、POH-3:MPD:MDIのモル比が1.0:2.4:3.4（窒素原子含有率は4.6重量%）で、かつこれらの合計供給量が90g/分となるようにして同軸方向に回転する二軸スクリュウ型押出機（30mmφ、L/D=36；加熱ゾーンは前部、中央部、後部の3つの帯域に分けた）の加熱ゾーンの前部に連続供給して、260℃の連続溶融重合でポリウレタン形成反応を実施した。官能基含有ブロック共重合体（F-HVSIS）を110g/分となるようにして上記の二軸スクリュウ型押出機の加熱ゾーンの中央部に連続供給し、上記のポリウレタン形成反応による反応混合物と反応させ、得られた溶融物をストランド状で水中に連続的に押し出し、次いでペレタイザーで切断し、ペレットを得た。得られたペレットを80℃で4時間除湿乾燥することによりブロック共重合体組成物B

(PU-HVSIS Compound B) を得た。ブロック共重合体組成物B (PU-HVSIS Compound B) の熔融粘度は、16, 200ポイズであった。

【0140】

ブロック共重合体組成物Bの一部を取り、ジメチルホルムアミドを用いて組成物中のポリウレタンを抽出除去した。次いでシクロヘキサンを用いて未反応のHVSIS-OHおよびHVSISを抽出除去し、残留した固形物を乾燥することにより、ブロック共重合体Bを得た。¹H-NMRで分析した結果、ブロック共重合体Bは、ポリスチレンブロック-水素添加ポリイソプレンブロック-ポリスチレンブロック型の構造を有する重合体ブロック〔付加重合系ブロック (イ)〕とポリテトラメチレングリコール単位、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート単位および3-メチル-1, 5-ペンタンジオール単位から構成されるポリウレタンブロック〔ポリウレタンブロック (ロ)〕からなるジブロック共重合体であることが分かった。なお、シクロヘキサンによる抽出物は、GPC分析の結果、ポリスチレンブロック-水素添加ポリイソプレンブロック-ポリスチレンブロック型の構造を有する重合体ブロック〔付加重合系ブロック (イ)〕を2個、ポリテトラメチレングリコール単位、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート単位および3-メチル-1, 5-ペンタンジオール単位から構成されるポリウレタンブロック〔ポリウレタンブロック (ロ)〕を1個有するトリブロック共重合体含有していることが分かった。

ジメチルホルムアミドを用いて抽出されたポリウレタンおよびシクロヘキサンを用いて抽出された未反応のHVSIS-OH、HVSISおよびトリブロック共重合体の重量は、上記したジブロック共重合体を100重量部としたとき、ポリウレタンは200重量部、HVSIS-OHは0重量部、HVSISは55重量部であり、上記したトリブロック共重合体は145重量部であった。

上記したジブロック共重合体およびトリブロック共重合体における付加重合系ブロック (イ) は、HVSISと同様の構造を有していた。

【0141】

参考例3 (ブロック共重合体Cの製造)

ウレタン化反応触媒 (CAT) を15 ppm含有する高分子ポリオール (PO

H-2)、鎖伸長剤(BD)および有機ジイソシアネート化合物(MDI)を、POH-2:BD:MDIのモル比が1.0:2.0:3.0(窒素原子含有率は1.9重量%)で、かつこれらの合計供給量が100g/分となるようにして同軸方向に回転する二軸スクリュウ型押出機(30mm ϕ 、L/D=36;加熱ゾーンは前部、中央部、後部の3つの帯域に分けた)の加熱ゾーンの前部に連続供給して、260℃の連続熔融重合でポリウレタン形成反応を実施した。官能基含有ブロック共重合体(F-HVSIS)を100g/分となるようにして上記の二軸スクリュウ型押出機の加熱ゾーンの中央部に連続供給し、上記のポリウレタン形成反応による反応混合物と反応させ、得られた熔融物をストランド状で水中に連続的に押し出し、次いでペレタイザーで切断し、ペレットを得た。得られたペレットを80℃で4時間除湿乾燥することによりブロック共重合体組成物C(PU-HVSIS Compound C)を得た。ブロック共重合体組成物C(PU-HVSIS Compound C)の熔融粘度は、4,500ポイズであった。

【0142】

ブロック共重合体組成物Cの一部を取り、ジメチルホルムアミドを用いて組成物中のポリウレタンを抽出除去した。次いでシクロヘキサンを用いて未反応のHVSIS-OHおよびHVSISを抽出除去し、残留した固形物を乾燥することにより、ブロック共重合体Cを得た。¹H-NMRで分析した結果、ブロック共重合体Cは、ポリスチレンブロック-水素添加ポリイソプレンブロック-ポリスチレンブロック型の構造を有する重合体ブロック〔付加重合系ブロック(イ)〕とポリ(3-メチル-1,5-ペンタンジオールアジペート)単位、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート単位および1,4-ブタンジオール単位から構成されるポリウレタンブロック〔ポリウレタンブロック(ロ)〕からなるジブロック共重合体であることが分かった。なお、シクロヘキサンによる抽出物は、GPC分析の結果、ポリスチレンブロック-水素添加ポリイソプレンブロック-ポリスチレンブロック型の構造を有する重合体ブロック〔付加重合系ブロック(イ)〕を2個、ポリ(3-メチル-1,5-ペンタンジオールアジペート)単位、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート単位および1,4-ブタンジオール単位から構成されるポリウレタンブロック〔ポリウレタンブロック(ロ)〕

を1個有するトリブロック共重合体を含有していることが分かった。

ジメチルホルムアミドを用いて抽出されたポリウレタンおよびシクロヘキサンを用いて抽出された未反応のHVSIS-OH、HVSISおよびトリブロック共重合体の重量は、上記したジブロック共重合体を100重量部としたとき、ポリウレタンは182重量部、HVSIS-OHは0重量部、HVSISは45重量部であり、上記したトリブロック共重合体は127重量部であった。

上記したジブロック共重合体およびトリブロック共重合体における付加重合体系ブロック(イ)は、HVSISと同様の構造を有していた。また、ジブロック共重合体の数平均分子量は155,000であり、トリブロック共重合体の数平均分子量は160,000であった。

【0143】

参考例4 (ブロック共重合体組成物Dの製造)

ウレタン化反応触媒(CAT)を10ppm含有する高分子ポリオール[POH-2とPOH-4の混合物; POH-2:POH-4=30:70(モル比)]、鎖伸長剤(BD)および有機ジイソシアネート化合物(MDI)を、(POH-2/POH-4の混合物):BD:MDIのモル比が1.00:1.09:2.08(窒素原子含有率は1.9重量%)で、かつこれらの合計供給量が137.5g/分となるようにして同軸方向に回転する二軸スクリュウ型押出機(30mmφ、L/D=36;加熱ゾーンは、前部、中央部、後部の3つの帯域に分けた)の加熱ゾーンの前部に連続供給して、260℃の連続熔融重合でポリウレタン形成反応を実施した。芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体(SEBS)およびパラフィン系オイル(PL)の混合物[SEBS:PL=1:1(重量比)]を90.0g/分(SEBSは18重量%、PLは18重量%)、並びに官能基含有ブロック共重合体(F-SEEPS)を22.5g/分(F-SEEPSは9重量%)となるようにして上記二軸スクリュウ型押出機の加熱ゾーンの中央部に接続された二軸スクリュウ型押出機(30mmφ、L/D=36;220℃加温)に連続供給して、上記のポリウレタン形成反応による反応混合物と連続的に反応させ、得られた熔融物をストランド状で水中に連続的に押し出し、次いでペレタイザーで切断し、このペレットを70℃で4時間除湿乾燥することによ

りブロック共重合体組成物D (PU-SEEPS Compound D) を得た。ブロック共重合体組成物D (PU-SEEPS Compound D) の熔融粘度は、13,900ポイズであった。

【0144】

ブロック共重合体組成物Dの一部を取り、ジメチルホルムアミドを用いて組成物中のポリウレタンを抽出除去した。次いでシクロヘキサンを用いて未反応のSEEPS-OH、SEEPS、SEBSおよびPLを抽出除去し、残留した固形物を乾燥することにより、ブロック共重合体Dを得た。¹H-NMRで分析した結果、ブロック共重合体Dは、ポリスチレンブロック-水素添加ポリ(イソプレン/ブタジエン)ブロック-ポリスチレンブロック型の構造を有する重合体ブロック〔付加重合系ブロック(イ)〕とポリ(3-メチル-1,5-ペンタンジオールアジペート)単位、ポリテトラメチレングリコール単位、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート単位および1,4-ブタンジオール単位から構成されるポリウレタンブロック〔ポリウレタンブロック(ロ)〕からなるジブロック共重合体であることが分かった。なお、シクロヘキサンによる抽出物は、GPC分析の結果、ポリスチレンブロック-水素添加ポリイソプレンブロック-ポリスチレンブロック型の構造を有する重合体ブロック〔付加重合系ブロック(イ)〕を2個、ポリ(3-メチル-1,5-ペンタンジオールアジペート)単位、ポリテトラメチレングリコール単位、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート単位および1,4-ブタンジオール単位から構成されるポリウレタンブロック〔ポリウレタンブロック(ロ)〕を1個有するトリブロック共重合体を含有していることが分かった。

ジメチルホルムアミドを用いて抽出されたポリウレタンおよびシクロヘキサンを用いて抽出された未反応のSEEPS-OH、SEEPS、SEBS、PLおよびトリブロック共重合体の重量は、上記したジブロック共重合体を100重量部としたとき、ポリウレタンは2140重量部、SEEPS-OHは0重量部、SEEPSは36重量部、SEBSは720重量部、PLは720重量部であり、上記したトリブロック共重合体は284重量部であった。

上記したジブロック共重合体およびトリブロック共重合体における付加重合体

系ブロック (イ) は、SEEPS と同様の構造を有していた。

【0145】

参考例 5 (ブロック共重合体組成物 E の製造)

ジブチルスズジアセテート (ウレタン化反応触媒) を 15 ppm 含有する高分子ポリオール (POH-2)、鎖伸長剤 (BD) および有機ジイソシアネート化合物 (MDI) を、POH-2 : BD : MDI のモル比が 1.0 : 2.0 : 3.0 (窒素原子含有率は 1.9 重量%) で、かつこれらの合計供給量が 100 g/分となるようにして同軸方向に回転する二軸スクリー型押出機 (30 mm ϕ 、L/D = 36 ; 加熱ゾーンは前部、中央部、後部の 3 つの帯域に分けた) の加熱ゾーンの前部に連続供給して、260℃の連続熔融重合でポリウレタン形成反応を実施した。官能基含有ブロック共重合体 (F-SEEPS) を 100 g/分となるようにして上記の二軸スクリー型押出機の加熱ゾーンの中央部に連続供給し、上記のポリウレタン形成反応による反応混合物と反応させ、得られた溶融物をストランド状で水中に連続的に押し出し、次いでペレタイザーで切断し、ペレットを得た。得られたペレットを 80℃で 4 時間除湿乾燥することによりブロック共重合体組成物 E (PU-SEEPS Compound E) を得た。ブロック共重合体組成物 E (PU-SEEPS Compound E) の熔融粘度は、37,000 ポイズであった。

【0146】

ブロック共重合体組成物 E (PU-SEEPS Compound E) の一部を取り、ジメチルホルムアミドを用いて組成物中のポリウレタンを抽出除去した。次いでシクロヘキサンを用いて未反応の SEEPS-OH と SEEPS を抽出除去し、残留した固形物を乾燥することにより、ブロック共重合体 E を得た。 $^1\text{H-NMR}$ で分析した結果、ブロック共重合体 E は、ポリスチレンブロック-水素添加ポリ (イソプレン/ブタジエン) ブロック-ポリスチレンブロック型の構造を有する重合体ブロック [付加重合系ブロック (イ)] とポリ (3-メチル-1,5-ペンタンジオールアジペート) 単位、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート単位および 1,4-ブタンジオール単位から構成されるポリウレタンブロック [ポリウレタンブロック (ロ)] からなるジブロック共重合体であることが分かった。なお、シクロヘキサンによる抽出物は、GPC 分析の結果、ポリスチレンブロッ

ク-水素添加ポリ(イソブレン/ブタジエン) ブロッカーポリスチレンブロック型の構造を有する重合体ブロック〔付加重合系ブロック(イ)〕を2個、ポリ(3-メチル-1, 5-ペンタンジオールアジペート)単位、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート単位および1, 4-ブタンジオール単位から構成されるポリウレタンブロック〔ポリウレタンブロック(ロ)〕を1個有するトリブロック共重合体を含有していることが分かった。

ジメチルホルムアミドを用いて抽出されたポリウレタンおよびシクロヘキサンを用いて抽出された未反応のSEEPS-OHとSEEPSの重量は、上記したジブロック共重合体を100重量部としたとき、未反応のポリウレタンは183重量部、SEEPS-OHは0重量部、SEEPSは22重量部であり、上記したトリブロック共重合体は130重量部であった。

なお、上記のジブロック共重合体およびトリブロック共重合体における付加重合系ブロック(イ)はSEEPSと同様の構造を有していた。また、上記したジブロック共重合体の数平均分子量は85,000であり、トリブロック共重合体の数平均分子量は102,000であった。

【0147】

参考例6 (ブロック共重合体組成物Fの製造)

ウレタン化反応触媒(CAT)を10ppm含有する高分子ポリオール[POH-2とPOH-5の混合物; POH-2:POH-5=99.0:1.0(モル比); 1分子当たりの平均水酸基数=2.01]、鎖伸長剤(BD)および有機ジイソシアネート化合物(MDI)を、(POH-2/POH-5の混合物):BD:MDIのモル比が1.00:2.4:3.4(窒素原子含有率は2.1重量%)で、かつこれらの合計供給量が100g/分となるようにして同軸方向に回転する二軸スクリュウ型押出機(30mmφ、L/D=36;加熱ゾーンは、前部、中央部、後部の3つの帯域に分かれた)に連続供給して、260℃の連続熔融重合でポリウレタン形成反応を実施した。ブロック共重合体(SEBS)およびパラフィン系オイル(PL)の混合物[SEBS:PL=1:1(重量比)]を100g/分(SEBSは20重量%、PLは20重量%)、並びにブロック共重合体組成物E(PU-SEEPS Compound E)を50g/分(PU-SEEPS Compo

und Eは20重量%)となるようにして上記二軸スクリー型押出機の加熱ゾーンの中央部に接続された二軸スクリー型押出機(30mm ϕ 、L/D=36; 220℃加温)に連続供給して、上記のポリウレタン形成反応による反応混合物と連続的に反応させた。次いで、上記の二軸スクリー型押出機の後部にウレタン化反応触媒失活剤(INACT)0.03重量%(供給量:0.075g/分)を添加して、得られた溶融物をストランド状で水中に連続的に押し出し、次いでペレタイザーで切断し、このペレットを70℃で4時間除湿乾燥することによりブロック共重合体組成物F(PU-SEEPS Compound F)を得た。ブロック共重合体組成物F(PU-SEEPS Compound F)の溶融粘度は、16,900ポイズであった。

【0148】

参考例7(ブロック共重合体組成物Gの製造)

芳香族ビニル化合物系ブロック共重合体(SEBS)およびパラフィン系オイル(PL)の混合物[SEBS:PL=1:1(重量比)]100重量部、TPU150重量部、並びにM-SEBS50重量部からなる混合物を、同軸方向に回転する二軸スクリー型押出機(30mm ϕ 、L/D=36;加熱ゾーンは、前部、中央部、後部の3つの帯域に分かれた)に連続供給して、220℃で溶融混練し、得られた溶融物をストランド状で水中に連続的に押し出し、次いでペレタイザーで切断し、このペレットを70℃で4時間除湿乾燥することによりブロック共重合体組成物G(PU-SEBS Compound G)を得た。ブロック共重合体組成物G(PU-SEBS Compound G)の溶融粘度は、5,200ポイズであった。

【0149】

実施例1

ブロック共重合体組成物A(PU-HVSIS Compound A)100重量部およびPM2重量部からなる混合物を単軸押出成形機(25mm ϕ 、シリンダー温度:190~225℃、ダイス温度:230℃、ギアポンプ回転数:16.7rpm)で溶融混練して熱可塑性重合体組成物とし、押出成形機のT-ダイより温度30℃の冷却ロール上に押し出した後、約2.5m/分の巻き取り速度で巻き取って厚さ200 μ mのシートを得た。溶融成形性および耐ブロッキング性を表1に示す

。また、得られた熱可塑性重合体組成物を使用して溶融粘度および硬度を測定した。結果を表1に示す。

【0150】

実施例 2

ブロック共重合体組成物 B (PU-HVSIS Compound B) 100 重量部および PM 4 重量部からなる混合物を単軸押出成形機 (25 mm ϕ 、シリンダー温度: 190 ~ 225 °C、ダイス温度: 230 °C、ギアポンプ回転数: 16.7 rpm) で溶融混練して熱可塑性重合体組成物とし、押出成形機の T-ダイより温度 30 °C の冷却ロール上に押し出した後、約 2.5 m/分の巻き取り速度で巻き取って厚さ 200 μ m のシートを得た。溶融成形性および耐ブロッキング性を表1に示す。また、得られた熱可塑性重合体組成物を使用して溶融粘度および硬度を測定した。結果を表1に示す。

【0151】

比較例 1

ブロック共重合体組成物 A (PU-HVSIS Compound A) を単独で単軸押出成形機 (25 mm ϕ 、シリンダー温度: 190 ~ 225 °C、ダイス温度: 230 °C、ギアポンプ回転数: 16.7 rpm) に供給し、同押出成形機の T-ダイより温度 30 °C の冷却ロール上に押し出した後、約 2.5 m/分の巻き取り速度で巻き取って、シートを作製した。得られたシートは破れが目立つものであったので、耐ブロッキング性の評価は行わなかった。溶融成形性および硬度は、表1に示すとおりであった。

【0152】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
〔組成〕(重量部)			
PU-HVSIS Compound A	100		100
PU-HVSIS Compound B		100	
PM	2	4	
熔融粘度 (ポイズ)	11,850	16,300	11,500
熔融成形性	○	○	×
〔成形品の物性〕			
硬度 (ショアー硬度 A)	70	68	70
耐ブロッキング性	○	○	—

【0153】

実施例 3

ブロック共重合体組成物 A (PU-HVSIS Compound A) 100 重量部、PM10 重量部および FAP10 重量部からなる混合物を単軸押出成形機 (25mm ϕ 、シリンダー温度: 170~220℃、ダイス温度: 176~184℃、ギアポンプ回転数: 15.0rpm) で熔融混練し、押出成形機の T-ダイ (リップ幅: 0.7mm、ダイ幅: 350mm) より放流することにより、膜状に熔融押出発泡成形を行って、発泡シートを製造した。得られた発泡体 (シート) の見掛比重、外観および耐ブロッキング性を上記した方法で測定または評価した。結果を表 2 に示す。

【0154】

実施例 4

ブロック共重合体組成物 C (PU-HVSIS Compound C) 100 重量部、PM10 重量部および FAP10 重量部からなる混合物を単軸押出成形機 (25mm ϕ 、シリンダー温度: 170~220℃、ダイス温度: 176~184℃、ギアポンプ回転数: 15.0rpm) で熔融混練し、押出成形機の T-ダイ (リップ幅: 0.7mm、ダイ幅: 350mm) より放流することにより、膜状に熔融押出発泡成形を行って、発泡シートを製造した。得られた発泡体 (シート) の見掛比重、外観および耐ブロッキング性を上記した方法で測定または評価した。結果を表 2 に示す。

【0155】

実施例 5

ブロック共重合体組成物 D (PU-SEEPS Compound D) 100 重量部、PM10 重量部および FAP10 重量部からなる混合物を単軸押出成形機 (25 mm ϕ 、シリンダー温度: 170 ~ 220 °C、ダイス温度: 176 ~ 184 °C、ギアポンプ回転数: 15.0 rpm) で熔融混練し、押出成形機の T-ダイ (リップ幅: 0.7 mm、ダイ幅: 350 mm) より放流することにより、膜状に熔融押出発泡成形を行って、発泡シートを製造した。得られた発泡体 (シート) の見掛比重、外観および耐ブロッキング性を上記した方法で測定または評価した。結果を表 2 に示す。

【0156】

実施例 6

ブロック共重合体組成物 F (PU-SEEPS Compound F) 100 重量部、PM5 重量部および FAP10 重量部からなる混合物を単軸押出成形機 (25 mm ϕ 、シリンダー温度: 170 ~ 220 °C、ダイス温度: 176 ~ 184 °C、ギアポンプ回転数: 15.0 rpm) で熔融混練し、押出成形機の T-ダイ (リップ幅: 0.7 mm、ダイ幅: 350 mm) より放流することにより、膜状に熔融押出発泡成形を行って、発泡シートを製造した。得られた発泡体 (シート) の見掛比重、外観および耐ブロッキング性を上記した方法で測定または評価した。結果を表 2 に示す。

【0157】

実施例 7

ブロック共重合体組成物 G (PU-SEBS Compound G) 100 重量部、PM10 重量部および FAP10 重量部からなる混合物を単軸押出成形機 (25 mm ϕ 、シリンダー温度: 170 ~ 220 °C、ダイス温度: 176 ~ 184 °C、ギアポンプ回転数: 15.0 rpm) で熔融混練し、押出成形機の T-ダイ (リップ幅: 0.7 mm、ダイ幅: 350 mm) より放流することにより、膜状に熔融押出発泡成形を行って、発泡シートを製造した。得られた発泡体 (シート) の見掛比重、外観および耐ブロッキング性を上記した方法で測定または評価した。結果を表

2に示す。

【0158】

比較例 2

ブロック共重合体組成物 C (PU-HVISIS Compound C) 100重量部および FAP 10重量部からなる混合物を単軸押出成形機 (25 mm ϕ 、シリンダー温度: 170~220℃、ダイス温度: 176~184℃、ギアポンプ回転数: 15.0 rpm) で溶融混練し、押出成形機の T-ダイ (リップ幅: 0.7 mm、ダイ幅: 350 mm) より放流することにより、膜状に溶融押出発泡成形を行って、発泡シートを製造した。得られた発泡体 (シート) の見掛比重、外観および耐ブロッキング性を上記した方法で測定または評価した。結果を表 2 に示す。

【0159】

比較例 3

ブロック共重合体組成物 D (PU-SEEPS Compound D) 100重量部および FAP 10重量部からなる混合物を単軸押出成形機 (25 mm ϕ 、シリンダー温度: 170~220℃、ダイス温度: 176~184℃、ギアポンプ回転数: 15.0 rpm) で溶融混練し、押出成形機の T-ダイ (リップ幅: 0.7 mm、ダイ幅: 350 mm) より放流することにより、膜状に溶融押出発泡成形を行って、発泡シートを製造した。得られた発泡体 (シート) の見掛比重、外観および耐ブロッキング性を上記した方法で測定または評価した。結果を表 2 に示す。

【0160】

比較例 4

ブロック共重合体組成物 D (PU-SEEPS Compound D) 100重量部、PM50重量部および FAP 10重量部からなる混合物を単軸押出成形機 (25 mm ϕ 、シリンダー温度: 170~220℃、ダイス温度: 176~184℃、ギアポンプ回転数: 15.0 rpm) で溶融混練し、押出成形機の T-ダイ (リップ幅: 0.7 mm、ダイ幅: 350 mm) より放流することにより、膜状に溶融押出発泡成形を行って、発泡シートを製造した。得られた発泡シートは均一なものではなく、表面に荒れが目立つものであったため、耐ブロッキング性の評価および見掛比重の測定は実施しなかった。

【0161】

【表2】

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 2	比較例 3	比較例 4
【組成】 (重量部)								
PU-HVSIS Compound A	100	100	100	100	100	100	100	100
PU-HVSIS Compound C								
PU-SEEPS Compound D								
PU-SEEPS Compound F								
PU-SEBS Compound G								
P M	10	10	10	5	10			50
F A P	10	10	10	10	10	10	10	10
【発泡体 (シート) の物性】								
耐プロッキング性	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	-
見掛比重	0.50	0.48	0.50	0.52	0.52	0.58	0.78	-
外観	○	○	○	○	○	×	×	×

【0162】

実施例 8

(1) 単繊維繊度 0.007 デニールの極細ナイロン繊維を約 300 本収束した極細繊維束を用いて製造した極細ナイロン繊維絡合不織布 (目付 300 g/m²) にポリウレタン弾性体 ((株) クラレ製「クラミロン U9198」、対数粘度 1.05 dl/g、ショアー A 硬度 98) の N, N-ジメチルホルムアミド溶液を含浸させ、乾燥して、厚さ 1.3 mm、目付 442 g/m² の繊維質基材を準備した (繊維質基材における極細ナイロン繊維絡合不織布: ポリウレタン弾性体の重量比 = 6 : 4)。

(2) 上記 (1) で準備した繊維質基材を、鏡面加工を施した金属製ロールと弾性体バックロールとの間に通して連続的に供給した。上記で得られたブロック共重合体組成物 E (PU-SEEPS Compound E) 100 重量部、PM10 重量部および FAP10 重量部からなる混合物を単軸押出成形機 (25 mm ϕ 、シリンダー温度: 170 ~ 220 °C、ダイス温度: 176 ~ 184 °C、ギアポンプ回転数: 15.0 rpm) で熔融混練し、ダイ部温度 180 °C で、T-ダイ (リップ幅: 0.2 mm、ダイ幅: 350 mm) より膜状に熔融押出発泡させたものを流動状態で前記した金属製ロールと繊維質基材との間に供給し、ゲージ圧 8 kg/cm² でコールドプレスして、繊維質基材の表面に厚さ 330 μ m の発泡体層が形成された積層体を製造した。この積層体における発泡体層の発泡倍率は 2.0 倍であった。

【0163】

【発明の効果】

本発明によれば、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン系重合体ブロックとからなるブロック共重合体および/またはその水素添加物をポリウレタン成分で主鎖延長して得られるブロック共重合体と (メタ) アクリル酸アルキルエステル共重合体からなる熱可塑性重合体組成物が提供される。本発明の熱可塑性重合体組成物は、非粘着性、熔融成形性、他の樹脂と積層する際の熔融接着性などの点で優れており、しかも発泡体の製造に適した熔融特性を有している。本発明の熱可塑性重合体組成物は、発泡体を含めた各種成形体の製造において好

適に使用される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非粘着性、溶融成形性、他の樹脂と積層する際の溶融接着性などの点で優れた熱可塑性重合体組成物を新たに提供する。

【解決手段】 (i) 数平均分子量が100,000以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル系重合体(I)および(ii)芳香族ビニル化合物系重合体ブロック(a-1)と共役ジエン化合物系重合体ブロック(b-1)を有するブロック共重合体またはその水素添加物からなる付加重合系ブロック(イ)とポリウレタンブロック(ロ)を有するブロック共重合体(II)からなり、[(I)の重量] : [(II)の重量] = 60 : 40 ~ 0.1 : 99.9である熱可塑性重合体組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 1 9 9 8 4 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 8 5]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地

氏 名

株式会社クラレ